
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906637 5





Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell,
H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies,
H. Salkowski, W. Suida

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1883.

Drittes Heft.

Ausgegeben am 12. Mai 1885.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1885.


ASTOR LIBRARY
SEP
20
1867
NEW YORK

und aufserdem f st estellt, dafs sie eine feste, gummiähnliche Masse sei, welche weder mit verdünnten Säuren noch Speichel in Zucker zu verwandeln sei.

Nach F. Krafft (1) gewinnt man allgemein eine Reihe höherer *Alkohole der Fettreihe* durch Behandeln der entsprechenden *Aldehyde* mit Zinkstaub und Eisessig, Rectificiren und Zersetzen der so erhaltenen Essigäther. Die Aldehyde selbst lassen sich zweckmäfsig durch Zersetzen der Baryumsalze (1 Thl.) der entsprechenden Säuren mit ameisens. Baryum (2 Thle.) darstellen und unterwirft man zu dem Ende das innige Gemisch der Ingredienzen aus flachen Retorten bei einem Druck von 8 bis 15 mm der trocknen Destillation. Danach löst man zur Reduction den rohen oder auch (unter speciellen Umständen) rectificirten Aldehyd in 10 Thln. Eisessig, fügt 3 bis 4 Thle. Zinkstaub hinzu, erhitzt eine bis zwei Wochen hindurch zum gelinden Sieden, giefst vom Zinksalz ab, fällt durch Wasser den Essigester aus und rectificirt letzteren nach der üblichen Reinigung. Der so aus der gewöhnlichen Caprinsäure bereitete *Caprinaldehyd* siedet unter 15 mm bei 106°; der entsprechende *Essigsäure-Decyläther* $C_{12}H_{24}O_2$ ist eine leicht bewegliche, bei 125 bis 126° unter 15 mm siedende, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, aus welcher durch Verseifen leicht der primäre normale *Decylalkohol* $C_{10}H_{22}O$ vom Siedepunkt 119° unter 15 mm erhalten werden kann. Derselbe zeigt im Uebrigen bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, stark lichtbrechendes, intensiv süfslich riechendes Liquidum, das indefs in einer flachen Schale bei niederer Temperatur krystallisirt. Danach schmilzt er bei + 7° und erscheint in glasglänzenden rectangulären Tafeln. Behandelt man den Alkohol mit Phosphorpentachlorid (zum Schlufs im Oelbade bei 200°) und erwärmt das entstandene Chlorid auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali, fällt mit Wasser, wäscht mit Salzsäure und erhitzt endlich mit Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht) und rothem Phosphor im Rohr sechs bis acht Stunden auf 220 bis

(1) Ber. 1883, 1714 bis 1726.

240°, so erhält man normales *Decan* (1). — *Laurinaldehyd* aus Laurinsäure wurde nicht gereinigt resp. beschrieben; der daraus nach Obigem erhaltene *Essigsäure-Dodecyläther* $C_{14}H_{28}O_2$ ist eine feste, unter 15 mm bei 150,5 bis 151,5° siedende Verbindung, welche beim Verseifen den normalen primären *Dodecylalkohol* $C_{12}H_{26}O$ bildet und zwar in Form eines bei 24° schmelzenden, bei 143,5° unter 15 mm siedenden Körpers. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe leicht in grofsen silberglänzenden Blättern vom spec. Gewicht 0,8309 bei 24°; durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid, alkoholischem Kali und Jodwasserstoff geht er in das normale *Dodecan* (2) über. — Der nicht näher beschriebene *Myristinaldehyd* aus Myristinsäure, welcher sich durch seine relative Beständigkeit auszeichnet, lieferte einen *Essigsäure-Tetradecyläther* $C_{16}H_{32}O_2$, der bei 12 bis 13° schmolz und bei 175,5 bis 176,5° unter 15 mm siedete; aus demselben entstand der normale primäre *Tetradecylalkohol* $C_{14}H_{30}O$ vom Schmelzpunkt 38° sowie Siedepunkt 167° bei 15 mm und dem spec. Gewicht 0,8236 bei 38° (bezogen auf Wasser von 4°). Auch dieser Alkohol gab nach obigem Verfahren das entsprechende Paraffin, normales *Tetradecan* (3). — Der längst bekannte *Cetylalkohol* läfst sich in angegebener Weise aus Palmitinsäure resp. *Palmitinaldehyd* gewinnen; der entsprechende *Essigsäure-Hexadecyläther* $C_{18}H_{36}O_2$ bildet eine grofskrystallinische, bei 22 bis 23° schmelzende, unter 15 mm bei 199,5 bis 200,5° siedende Masse; der Cetylalkohol selbst (normale primäre *Hexadecylalkohol*) schmolz bei 49,5° und siedete unter 15 mm bei 189,5°; das spec. Gewicht beim Schmelzpunkt betrug 0,8185. Er liefs sich nach obiger Weise in das normale *Hexadecan* (4) überführen. — Verwandelt man die Stearinsäure in den (nicht rein dargestellten) *Stearinaldehyd* und reducirt nach obigen Angaben (während 14 Tagen), so gewinnt man *Essigsäure-Octadecyläther* $C_{20}H_{40}O_2$, welche Verbindung bei 31° schmilzt und unter 15 mm bei 222 bis 223° siedet; sie geht beim

(1) JB. f. 1882, 43. — (2) Daselbst. — (3) Daselbst 44; lies dort Tetradecan statt Tetredecan. — (4) Daselbst.

Verseifen in normalen primären *Octadecylalkohol* $C_{18}H_{38}O$ über, der in Alkohol schwer löslich ist und daraus in grofsen silberglänzenden Blättern krystallisirt. Diese zeigen den Schmelzpunkt 59° sowie den Siedepunkt 210,5° unter 15 mm; das spec. Gewicht bei 59° ist 0,8124. Verarbeitet man den Octadecylalkohol nach Obigem auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff, so erhält man das normale Octadecan (1).

Aromatische Alkohole.

A. Basler (2) beschrieb Condensationsproducte des *p-Mononitrobenzylalkohols*, welchen letzteren (3) Er aus dem Aldehyd mittelst alkoholischen Kali's bereitete, ausgehend von *p-Mononitrozimmtsäure* oder deren Aether. Zu dem Ende werden 96,5 g der freien trocknen Säure in 1300 g englischer Schwefelsäure aufgelöst, sodann allmählich 135 g fein gepulverten Salpeters eingetragen und bei einer Temperatur von 45 bis 55° einwirken lassen. Nach der Operation mufs man die Masse sechs Stunden hindurch hinstellen, danach in die zehnfache Menge Schnee oder Eiswasser giefsen, den krystallinischen weifsgelblichen Niederschlag abcoliren, sechs Stunden hindurch mit dreiprocentiger Sodalösung in Berührung lassen, abermals coliren, den Rückstand gut auswaschen und diesen (den Aldehyd) entweder mit Wasserdampf destilliren, oder aus heifsem Wasser umkrystallisiren. (Bei Anwendung des Nitrozimmtsäureäthyläthers sind die Verhältnisse : 110,5 g Aether, 1500 g Schwefelsäure, 151 g Salpeter sowie eine Temperatur von 60 bis 65°.) Man erhält eine Ausbeute von 60 bis 70 Proc. resp. 65 bis 75 Proc. (bei Anwendung des Nitrozimmtsäureäthers). Der so gewonnene *p-Mononitrobenzaldehyd* wird nicht mit alkoholischem, sondern wässerigem Alkali in den Alkohol umgewandelt und zwar trägt man dazu 1 Thl. des ersteren in fein pulverisirtem Zustande

(1) JB. f. 1882, 43. — (2) Ber. 1883, 2714. — (3) JB. f. 1867, 669.

in 5 bis 6 Thle. 15procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ein. Unter Erwärmen scheidet sich dabei nach kurzer Zeit das eine Spaltungsproduct : p-Nitrobenzoësäure in Blättchen aus, später erfolgt die Abscheidung des Alkohols und läfst man danach noch etwa 12 Stunden hindurch stehen. Endlich wird in wenig Wasser gelöst, mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Nach dieser Methode bereitet erscheint der *p-Mononitrobenzylalkohol* in breiten langen gelblichen Spiefsen vom Schmelzpunkt 92°, die sich am Lichte grünlich färben (Ausbeute 80 bis 90 Proc.). Auch aus *Essigsäure-p-Mononitrobenzyläther* (aus Benzylchlorid durch Acetyliren und Nitriren) läfst sich der Nitrobenzylalkohol auf die Weise erhalten, dafs man 20 Thle. desselben in 40 Thln. heifsen Alkohols löst, unter Umschütteln 35 Thle. einer 15procentigen Natronlauge hinzufügt, nach fünf Minuten rasch abkühlt, den bräunlichen Brei in etwa 200 Thln. Eiswasser giefst und endlich den Niederschlag abcolirt (Ausbeute circa 75 Proc.). — Um eine Condensation des Nitrobenzylalkohols mit *Benzol* zu erzeugen, hat man jenen in völliger Reinheit zu verwenden; man operirt ferner derart, dafs man 1 Thl. desselben in fein gepulvertem Zustande in 20 Thln. reinem Benzol suspendirt, 5 bis 10 Minuten hindurch im Scheidetrichter nach Hinzufügen von 10 Thln. reiner Schwefelsäure schüttelt, die letztere, welche sich dabei bräunlich färbt, in die vierfache Menge Wassers vom Benzol abläfst, die wässerige Lösung wiederholt mit Benzol ausschüttelt und dieses mit dem im Scheidetrichter Zurückgebliebenem destillirt. In dem rückständigen, schwach bräunlich gefärbten Oel ist ein krystallinischer Körper enthalten, den man dadurch gewinnt, dafs man es mit wenig Aether sowie Alkohol versetzt und die Lösung 12 bis 24 Stunden hindurch stehen läfst. Danach scheidet sich der Körper als fein krystallinische, meist röthlich gefärbte Masse ab, welche man aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisiren kann. Hiernach erscheint er in kleinen weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 146° und der Formel eines *Dinitrodibenzylalkohols* $[C_6H_4(NO_2)\text{-}CH_2]_2{=}C_6H_4$.

Dieser löst sich in Alkohol sehr schwer, in heifsem Eisessig leichter, sowie ziemlich leicht in Benzol. Das hiervon sich nach Obigem absondernde, in der ätherisch-alkoholischen Lösung befindliche Oel ist wesentlich *p-Mononitrodiphenylmethan* $C_6H_4(NO_2, CH_2-C_6H_5)$. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels läfst sich dasselbe in der Kälte zum Erstarren bringen und ist es aus kaltem Ligroïn resp. freiwillige Verdunstung der Lösung darin umzukrystallisiren. Man erhält dadurch zolllange farblose, bei 31° schmelzende Prismen des neuen Körpers, welche in Wasser kaum, in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich sind. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lassen sie sich in *p-Mononitrobenzophenon* $C_6H_4(NO_2)-CO-C_6H_5$ überführen, eine aus absolutem Alkohol sich in kleinen weifsen Blättchen abscheidende (aus verdünntem in Nadeln), bei 138° schmelzende Substanz. In Wasser ist dieselbe wenig, in heifsem Alkohol leicht löslich. — Das obige Nitrodiphenylmethan geht durch Zinn und Salzsäure am Rückflufskühler (während 8 bis 10 Stunden) in *p-Monoamidodiphenylmethan* $C_6H_4(NH_2)-CH_2C_6H_5$ über, dessen *Zinndoppelsalz* (kleine weifse Blättchen) aus der Rohmasse ausfällt, welches letztere durch Glaswolle abzufiltriren, mit Natronlauge (1 : 3) zu versetzen und mit Aether auszuziehen oder mit Wasserdampf überzutreiben ist. Das so erhaltene freie Amin krystallisirt aus Ligroïn in weifsen, blumenkohlartigen Formen vom Schmelzpunkt 34 bis 35°; an der Luft färbt es sich leicht gelb. Das *chlorwasserstoffs. Salz* zeigt feine farblose, das *schwefels. Salz* kurze concentrisch gruppirte Nadeln; letzteres ist in heifsem Wasser ziemlich schwer, jenes darin leicht löslich. *p-Monooxydiphenylmethan (Benzylphenol)* $C_6H_4(OH)-CH_2C_6H_5$ konnte mittelst der schwefels. Amidoverbindung in üblicher Weise durch salpetrige Säure (Kaliumnitrit) gewonnen werden und zwar innerhalb einer Kältemischung nach Hinzufügung von etwas verdünnter Schwefelsäure. Die entstandene Lösung wird nach einigem Stehen durch allmähliches Erwärmen auf höchstens 60° direct in diejenige des Oxyderivats verwandelt, welches mit Aether auszuschütteln, nach dem Verdunsten des letzteren mit etwas Zinn und Salz-

säure zu erhitzen (zur Entfernung der unangegriffenen Amidoverbindung), mit Ligroïn auszuziehen, mit Wasserdampf zu destilliren und endlich aus dem Destillat mittelst Ligroïn zu isoliren ist. Danach erhält man das Benzylphenol in Gestalt zolllanger farbloser feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 81,5°. Im Uebrigen erwies sich dasselbe als identisch mit dem von Paternò (1) erhaltenen (2). — p-Mononitrodiphenylmethan giebt durch Eintragen in rauchende Salpetersäure eine bei 175° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende, nach Moschus riechende Substanz, wahrscheinlich *Isodinitrodiphenylmethan* (3).

Nach Versuchen von H. Orth (4) erhält man *p-Mononitrobenzylnitrat (Salpetersäure-p-Mononitrobenzyläther)* (5) aus p-Nitrobenzylchlorid, wenn man es zu gleichen Mol. mit Silbernitrat zusammenbringt und zwar auf dem Wasserbade so lange, bis anscheinend keine Ausscheidung mehr von Chlorsilber erfolgt. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus und stellt das erhaltene Oel in die Kälte, wonach es allmählich Krystalle der in Rede stehenden Verbindung abscheidet. Diese erwies sich übrigens identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg (6) so benannten *p-Dinitrobenzylalkohol*, wonach also ein solcher Alkohol in Wahrheit nicht existirt.

K. Haushofer (7) maſs das von Plöchl (8) aus Benzoylimidozimmtsäure dargestellte polymere *Phenyläthylenoxyd*, C_8H_8O, welches aus jener durch Behandlung mit Salzsäure bei 120 bis 130° im Rohr entsteht. Es ist monosymmetrisch : a : b : c = 1,7918 : 1 : 1,5068; β = 77°37′ und zeigt flachprismatische, farblose Krystalle der Combination 0P(001), ∞P∞(100), ∞P(110), —P∞(101) und P∞(10$\bar{1}$). Gemessene Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 60°26′, (001) : (110) = 83°48′, (110) : (101) = 42°47′. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene ∞P∞(010).

(1) JB. f. 1872, 405. — (2) Vgl. auch Liebmann, JB. f. 1882, 661 und Rennie, daselbst 712. — (3) JB. f. 1872, 373. — (4) Städel, Ann. Chem. **217**, 1883, 208; Ber. 1882, 1136 (für den JB. f. 1882 durch Zufall nicht ausgezogen F.). — (5) JB. f. 1881, 523. — (6) JB. f. 1867, 670. — (7) Zeitschr. Kryst. **8**, 385. — (8) Dieser JB. : aromatische Säuren.

J. Plöchl und F. Blümlein (1) haben auf das *Benzoylcarbinol* (2) Blausäure wirken lassen und dadurch einen weiteren Beitrag zu der bereits angenommenen Constitution dieses Körpers geliefert. In absoluter Blausäure löst sich das Carbinol nicht auf; erwärmt man sodann damit auf 40 bis 50°, so bildet sich das *Cyanhydrin*, $C_6H_5-C(OH, CN)-CH_2OH$, welches letzteres übrigens leichter mittelst nascirender Blausäure (3) zu erhalten ist. Der Körper krystallisirt aus ätherischer Lösung in langen dicken Nadeln, die bei 55 bis 57° unter Abgabe von Blausäure schmelzen; durch Digestion mit concentrirter Salzsäure während etwa einer Stunde geht er in die von Kast (4) beschriebene *Atroglycerinsäure* über, wodurch die Constitution des Benzoylcarbinols im Sinne der von Zincke und Hunäus (2) gegebenen Formel erhärtet ist.

K. Haushofer (5) maſs die Krystallform des von Ihm so benannten *Acetophenonacetins* [besser *Essigsäure-Benzoylcarbinoläther* (6)]. Dasselbe ist rhombisch; $a:b:c = 0{,}1898:1:0{,}4201$; es zeigt sehr kleine farblose Krystalle der Combination $\infty\breve{P}\infty(010)$, $\infty P(110)$, $\breve{P}\infty(011)$, die tafelförmig nach b, gewöhnlich nach c gestreckt, sowie luftbeständig sind. Gemessene Winkel : $(110):(1\bar{1}0) = 21^{\circ}30'$, $(011):(010) = 67^{\circ}10'$.

Nach C. Beyer (7) entsteht die chlorwasserstoffs. Verbindung des *Phenyloxyacetimidoäthers*, $C_6H_5-CHOH-C(NH)-OC_2H_5 . HCl$, wenn man das *Cyanhydrin* des *Benzaldehyds* $C_6H_5CHOH-CN$, welches analog dem entsprechenden Cyanhydrin des Acetaldehyds (8) dargestellt wurde, in ätherischer Lösung mit Alkohol (1 Mol.) und trocknem Salzsäuregas behandelt (9). Der neue Körper bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt 121°; durch Wasser wird er nach folgender Gleichung in *Mandelsäure-Aethyläther* umgewandelt: $C_6H_5-CHOH-C(NH)-OC_2H_5 . HCl + H_2O$

(1) Ber. 1883, 1290. — (2) Zincke und Hunäus, JB. f. 1877, 540. — (3) Siehe Plöchl, JB. f. 1881, 824 f., wo statt des richtigen Namens Plöschl, wie im betreffenden Original, gedruckt ist *(F.)*. — (4) JB. f. 1881, 815 f. — (5) Zeitschr. Kryst. **8**, 389. — (6) Zincke und Hunäus, JB. f. 1877, 539 f. — (7) J. pr. Chem. (2) **28**, 190. — (8) Urech, JB. f. 1873, 459. — (9) Darstellung von Imidoäther : Pinner, dieser JB. S. 478.

= C_6H_5–CHOH–$COOC_2H_5$ + NH_4Cl. Letzterer Körper ist ein schweres farbloses, schwach nach Jasmin riechendes Oel vom Siedepunkte 253 bis 255°, das in einer Kältemischung erstarrt (1). Beim Erhitzen zerfällt der salzs. Phenyloxacetimidoäther in *Mandelsäureamid* (Schmelzpunkt 132°) neben Chloräthyl; durch Kalilauge wird daraus der freie *Phenyloxacetimidoäther* abgeschieden, welcher aus Ligroïn in feinen, bei 71 bis 72° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Behandelt man den salzs. Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht *Phenyloxyacetamidin*, C_6H_5–CH(OH)–C(NH)–NH_2, unter Abspaltung von Alkohol, zunächst als *salzs. Salz*. Letzteres krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 213 bis 214°; das freie Amin, welches aus Aether in gelb gefärbten Nadeln erscheint, schmilzt gegen 110°.

Durch Verseifen eines rohen, beim Behandeln von *Mesitylen*dampf mit Brom (2) entstehenden Nebenproducts $C_9H_9Br_3$ mittelst kohlens. Blei's (3) erhielt A. Colson (4) einen Körper der Formel $C_6H_3(CH_2OH)_3$, den Er *Mesitylenglycerin* nennt. Zu dem Ende wird das rohe, zwischen 210 und 225° siedende Oel der Formel $C_9H_9Br_3$ (welches nach anhaltendem Abkühlen erstarrt und sodann aus Alkohol umkrystallisirt bei 94,5° schmilzt) mit dem 25- bis 30fachen seines Gewichts Wasser und einem Ueberschufs von Bleicarbonat 24 Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler gekocht. Das Filtrat der Masse enthält sodann das neue Glycerin; um aufgelöstes Bleibromid daraus zu entfernen, versetzt man mit ein wenig Silberoxyd, sodann Schwefelwasserstoff, dampft danach ein und läfst im Vacuum bis zur dicklichen Masse eintrocknen. Sodann wird diese zur Reinigung mit trocknem Aether gewaschen, in wenig Alkohol aufgelöst, von Neuem mit ersterem versetzt, von ausfallenden Unreinigkeiten abfiltrirt, wieder verdampft, mit kochendem Chloroform gewaschen, mit wenig Wasser aufgenommen, endlich von einem

(1) Vgl. Louguinine und Naquet, JB. f. 1866, 352. — (2) Dieser JB. S. 538 (Robinet). — (3) Daselbst S. 541 (Robinet und Colson). — (4) Compt. rend. 97, 177.

Bromproduct abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingetrocknet. Das so erhaltene Mesitylglycerin stellt eine dickliche, in Aether und Chloroform nicht, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit vor von bitterem Geschmack und der obigen Formel. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht daraus das obige, bei 94° schmelzende *Bromhydrin*, $C_6H_3(CH_2Br)_3$; diesem entspricht ein analog zu erhaltendes *Chlorhydrin*, $C_6H_3(CH_2Cl)_3$, welches übrigens auch als Nebenproduct bei der Behandlung von Mesitylendampf mit Chlor (1) entsteht. Dasselbe destillirt im Vacuum zwischen 170 und 180°, unter Atmosphärendruck zwischen 277 und 284°, im letzteren Falle mit partieller Zersetzung; im Uebrigen ist es ein farbloses Oel. Mit *Eisessig* vereinigt sich das Mesitylglycerin zu einem in Wasser wenig löslichen Product. — Bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf (2) entsteht aufser dem oben besprochenen noch ein *isomeres Mesitylentribromhydrin* $C_9H_9Br_3$, das ein zwischen 210 und 225° siedendes Oel bildet. Dieses giebt beim Verseifen mit kohlens. Blei in der obigen Art kein Mesitylenglycerin, sondern wahrscheinlich das *Glycol* $C_6H_2BrCH_3(CH_2OH)_2$, das in Aether wenig, in Alkohol reichlich, sowie auch in 55 Thln. kochenden Wassers löslich ist, aus welchem es in perlmutterartigen Blättchen anschiefst, die bei 126° schmelzen. Auch durch Kochen mit Kaliumcarbonat verliert dieser Körper das Brom nicht; durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nimmt er dagegen Brom auf, womit er sich indefs *nicht* zu dem obigen Tribromhydrin, sondern zu einem *Isomeren* vereinigt. Dieses zeigt aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 81 bis 82°, denen offenbar die Formel $C_6H_2Br[CH_3(CH_2Br)_2]$ beizulegen ist.

G. Rousseau (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das aromatische *Glycol* $C_{22}H_{14}O_2$ *(β-Dinaphtylencarbinol)* in einer gröfseren Abhandlung niedergelegt. Nachzutragen ist Folgendes. Trägt man das Bromhydrin desselben in Pulverform in alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält

(1) Vgl. diesen JB. S. 538. — (2) Dieser JB. S. 538 (Robinet). — (3) Ann. chim. phys. (5) 28, 145 bis 198. — (4) JB. f. 1882, 658.

man das *Amin* $C_{22}H_{12}(OH).NH_2$, das aus dem Rohproduct (nach dem Hinstellen während einer Stunde) durch Wasser auszufällen ist. Mittelst Benzol läfst es sich zu schönen weifsen Nadeln umkrystallisiren; oberhalb 200° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung; in Alkohol ist es wenig, in Benzol reichlicher löslich. Das *bromwasserstoffs. Salz* $C_{22}H_{12}(OH)NH_2.2HBr$, durch Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet goldglänzende Nadeln mit grünem Reflex, die sich bei 100° trocknen lassen. Das in analoger Weise bereitete *Chlorhydrat* $C_{22}H_{12}(OH)NH_2.2HCl$ zeigt braunrothe Blättchen, die schon bei 100° sich zu zersetzen beginnen; das *Chloroplatinat* goldglänzende Nadeln. Mit Alkohol geht das Amin beim Kochen allmählich unter vorübergehender Rothfärbung in den bereits beschriebenen (1) *Aether* $C_{22}H_{12}O$ über. — Ein glattes Oxydationsproduct entstand nur mit Chromsäure aus dem Glycol, nämlich das *Dinaphtylenketon*, $(C_{10}H_6)_2=CO$ (2), während Salpetersäure eine ähnliche Verbindung nicht gab (3). Letzteres stellt man auf die Weise dar, dafs man auf 1 Thl. des Glycols ein Gemenge von 4 Thln. Kaliumdichromat und 6 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) nimmt, sowie gelinde erhitzt. Sobald sich eine stürmische Reaction kund giebt, hört man mit dem Erhitzen auf und verfährt sodann nach Vollendung derselben wie üblich. Aus dem in Wasser unlöslichen chromhaltigen Rückstande läfst sich mittelst Benzol der neue Körper ausziehen resp. umkrystallisiren. Dieser erscheint in farblosen glänzenden, bei 188° schmelzenden Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind (Ausbeute 0,3 g aus 50 g Glycol). Das gleiche Dinaphtylenketon erhält man neben *Isodinaphtyl* (4) beim Erhitzen des β-Dinaphtylencarbinols mit Natronkalk.

(1) JB. f. 1882, 659. — (2) Vgl. das Isomere: JB. f. 1872, 431. — (3) Vgl. übrigens JB. f. 1882, 660. — (4) JB. f. 1870, 568.

Phenole.

W. Meyke (1) ermittelte durch eingehende Versuche, daſs die Rothfärbung des reinen *Phenols (Carbolsäure)* durch einen Bleigehalt des Glases, worin es aufbewahrt wurde, hervorgerufen werde. In verzinnten Blechgefäſsen bleibt es farblos. Er constatirte dieſs auch namentlich gegenüber einer Ansicht von Hager (2), welcher dem Ammoniumnitritgehalt der Atmosphäre diese Veränderung der Carbolsäure zuschrieb.

In einer ganz kurzen Correspondenz theilt Dianin (3) mit, daſs bei der Oxydation von *Phenol* mittelst Kaliumpermanganat *Diphenol* $C_{12}H_8(OH)_2$ (4) entstehe, welches mit dem von Engelhardt und Latschinoff (5) erhaltenen sich identisch erwies.

A. Geuther (6) studirte die Einwirkung von Phosphortrisulfid auf *Phenol* (sowie *Kresol*), zunächst um zu erfahren, ob die von Kekulé und Szuch (7) bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenol beobachtete Bildung von *Benzol* auf einen Gehalt des Tetrasulfids an Trisulfid zurückzuführen sei, resp. auf die reducirende Wirkung des letzteren. Sie fanden in der That, daſs bei Anwendung des Phosphortrisulfids aus dem Phenol neben wenig Phenylsulfid sowie einer gröſseren Menge *Phosphorsäure-Phenyläther* (8) ziemlich viel Benzol entstand. Da auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet wurde, so scheint im Wesentlichen der Proceſs nach folgender Gleichung zu verlaufen: $8\,C_6H_5OH + P_2S_3 = 2\,PO_4(C_6H_5)_3 + 3\,H_2S + 2\,C_6H_6$. — Das homologe *Kresol* lieferte mit Dreifach-Schwefelphosphor gleichfalls den zugehörigen Kohlenwasserstoff: *Toluol,* wahrscheinlich neben Phosphorsäure-Toluyläther.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (9) berichteten über Verbindungen von *Phenolen* mit *Aminen.* — *Rosanilinaurinat* entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle von *Aurin* mit Rosa-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 425. — (2) 1880, in den JB. nicht übergegangen *(F.)*. — (3) Bull. soc. chim. (2) **39**, 509 (Corresp.). — (4) JB. f. 1873, 438. — (5) JB. f. 1871, 457. — (6) Ann. Chem. **221**, 55. — (7) JB. f. 1867, 628. — (8) JB. f. 1854, 604. — (9) Ann. Chem. **217**, 387; Chem. Soc. J. **43**, 185.

nilin bei Gegenwart von Alkohol. Man erhält eine grüne Lösung, aus der sich beim Abdampfen der Körper in Form eines krystallinischen Pulvers mit grünem Metallglanz abscheidet. Derselbe färbt Seide in neutraler oder schwach saurer Lösung rein fuchsinroth. — Erhitzt man in analoger Weise *Phenol* und Anilin am Rückflufskühler einige Stunden hindurch zum Kochen, so gewinnt man nach dem Erkalten der Masse allmählich grofse dünne Tafeln von *Anilinphenat* $C_6H_7N . C_6H_6O$; diese krystallisiren aus Alkohol oder Ligroïn in glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 29,5° und Siedepunkt 184,5°. — Lösungen von *Aurin* in Ammoniak oder Natronlauge gehen beim Zutritt der Luft allmählich unter Bräunung in *Dioxyphenylketon* $CO(C_6H_4-OH)_2$ (1) über.

G. Dyson (2) hat noch einige weitere Verbindungen obiger Art beschrieben. *Toluidin-Phenat* $C_6H_4(CH_3, NH_2) . C_6H_5OH$ bildet sich durch Erhitzen molekularer Mengen von p-Toluidin und Phenol; aus Petroleumäther ist es umzukrystallisiren, welcher es in nadelförmigen langen, bei 31,1° schmelzenden Krystallen ausfallen läfst. — *Naphtylaminphenat* $C_{10}H_7NH_2 . C_6H_5OH$, welches wie die folgenden Verbindungen in analoger Weise bereitet wurde, krystallisirt aus Petroleumäther gleichfalls in nadelförmigen, bei 30,1° schmelzenden Formen. — *Anilin-β-Naphtat* $C_6H_5NH_2 . C_{10}H_7OH$ erscheint aus Petroleumäther in einer krystallinischen, bei 82,4° schmelzenden Masse. — *Toluidin-β-Naphtat* ähnelt der vorhergehenden Verbindung durchaus, schmilzt aber bei 80,8°. — *Rosanilin-Phenat* $C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_5OH$ wird mittelst Schmelzen der Ingredienzien bei Phenol im Ueberschufs bereitet; danach löst man das Product in absolutem Alkohol, verdünnt reichlich mit Wasser, läfst einige Zeit stehen, sammelt das Präcipitat und wiederholt die Operation noch einmal. Die so erhaltene Substanz zeigte sich übrigens nicht völlig rein. — *Xylidin-β-Naphtat* ist mit einem Ueberschufs von Isoxylidin und β-Naphtol durch Schmelzen in oben angegebener Weise darzustellen; nach dem Auskrystallisiren wäscht

(1) Dioxybenzophenon, JB. f. 1878, 631. — (2) Chem. Soc. J. 43, 466.

man den Ueberschufs von Xylidin mit kaltem Petroleumäther aus. — *Rosanilin-Aurinat* (siehe S. 875) erhielt Er in hexagonalen Krystallen von käfergrünem Glanz. Es krystallisirt hauptsächlich in kurz prismatischen Formen der Basis ∞P . 0P. — *Anilin-Aurinat* $C_6H_5NH_2 . C_{19}H_{14}O_3$ (?) wurde nicht analysirt; es scheint durch Verdampfen gemischter Lösungen der Componenten in Alkohol zu entstehen.

V. Merz (1) brachte eine ältere Beobachtung von Scrugham (2) in Erinnerung, wonach *Phosphorsäure-Triphenyläther* sich mit Cyankalium zu Benzonitril umsetzt. Er fand in Gemeinschaft mit R. Heim, dafs nicht nur der oben erwähnte Körper, sondern auch *Phosphorsäure-o-* und *p-Trikresyläther*, sowie *Phosphorsäure-α-* und *β-Trinaphtyläther* die entsprechende Reaction geben, also die Umwandlung von *Phenolen* in *Nitrile* hiermit allgemein zu leisten wäre. Die letzteren lassen sich natürlich leicht zu Säuren verseifen.

R. Heim (3) hat später die obigen Reactionen noch etwas sorgfältiger studirt. Für die Darstellung von *Benzonitril* fand Er es vortheilhaft, gleiche Theile (5 g) Triphenylphosphat und Cyankalium zur Anwendung zu bringen und zwar derart, dafs zunächst in einem Kölbchen mit Abflufs- und Einleitungsrohr (für Wasserstoff) das Cyankalium im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet, danach zerstofsen, mit dem Phosphat gemischt und wiederum im Wasserstoffstrom bei 200 bis 240° erhitzt wurde. Das überdestillirte Nitril ist mit Natronlauge (welche etwas entstandenes Phenol aufnimmt) zu reinigen, mit Aether auszuschütteln, mit Wasserdämpfen zu destilliren, abermals auszuschütteln und zu fractioniren. Zur Ueberführung desselben in Benzoësäure diente Salzsäure (bei 170 bis 180°). — Auch *p-Tolunitril* C_7H_7CN kann auf ganz gleiche Art gewonnen werden aus Tri-p-kresylphosphat; es zeigte Nadeln vom Schmelzpunkt (?) 153 bis 154°; durch Salzsäure unter Druck erhitzt gaben sie Toluylsäure. *o-Tolunitril* (Siedep. 205°), in gleicher Weise wie die obigen sowie die folgenden Körper bereitet, liefs

(1) Ber. 1883, 512. — (2) JB. f. 1854, 605. — (3) Ber. 1883, 1771.

sich mit Salzsäure zu *o-Toluylsäure* verseifen. — *β-Naphtonitril* (Schmelzpunkt 60 bis 61°; Siedepunkt 300 bis 315°, aus Tri-β-naphtylphosphat bei 320°) lieferte mit alkoholischem Natron erhitzt *β-Naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 181 bis 182°. — *α-Naphtonitril* aus Tri-α-naphtylphosphat bei 280 bis 300° ging mit alkoholischem Natron unter Druck in *α-Naphtoësäure* über.

E. Wagner (1) hat einige der von Weddige (2) dargestellten *Aethylenäther* von *Nitrophenolen* eingehender studirt. Er beschrieb zunächst die aus *Aethylendi-o-nitrophenyläther* (3) gewonnene Base genauer, welche Er *Aethylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ nennt. Diese erhält man wie üblich mittelst Zinn und Salzsäure über freiem Feuer. Man fällt danach mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt die eingeengte Lösung mit conc. Natronlauge und versetzt endlich mit Natriumcarbonat zur Fällung der Base. Diese ist aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach man sie in weifsen, meist etwas bräunlich gefärbten rhombischen Blättchen vom angegebenen Schmelzpunkt (128°) erhält. In heifsem Wasser ist sie leicht, in anderen Mitteln ziemlich löslich. *Chlorwasserstoffsäure-Aethylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4(O{-}C_6H_4NH_2 . HCl)_2 . 2 H_2O$ zeigt büschelförmig vereinigte flache silbergraue, leicht dunkelnde Nadeln, die zwischen 110 und 150° unter Zersetzung sublimiren. *Diacetyläthylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4[OC_6H_4{-}NH(C_2H_3O)]_2$ erhält man durch Erhitzen des Amidoäthers mit gleichen Theilen Eisessig auf 160° während einiger Stunden und zwar in verfilzten mikroskopischen, bei 226° schmelzenden Nadeln. Eine Monoacetylverbindung zu erhalten gelang nicht. — *Aethylendi-p-amidophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ läfst sich der Orthoverbindung analog aus dem entsprechenden Nitroderivat (4) darstellen. Aus heifsem Alkohol krystallisirt der Körper in einem Haufwerk farbloser, bei 168 bis 172° schmelzender, an der Luft bald braun bis röthlich werdender, glänzender Nädelchen, die auch von heifsem

(1) J. pr. Chem. (2) **27**, 199 bis 228. — (2) JB. f. 1880, 641; siehe auch JB. f. 1881, 535 f. — (3) Aethylendi-o-nitrophenol, JB. f. 1880, 641. — (4) Aethylendi-o-nitrophenol, daselbst.

Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der Körper giebt mit Metallsalzen Farbenreactionen : Eisenchlorid färbt ihn kirschroth, chroms. Kalium mit etwas conc. Salzsäure blauviolett bis blau; auch conc. Schwefelsäure löst ihn mit indigblauer Farbe. Das *chlorwasserstoffs.* Salz $C_2H_4(OC_6H_4NH_2 . HCl)_2$ zeigt farblose seideglänzende, concentrisch gruppirte dünne Nadeln, die bei 150° sich zersetzen. — *Aethylendi-m-amidophenoläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ (aus Aethylendi-m-nitrophenyläther) krystallisirt in kurzen röthlichen, rasch zerfallenden, bei 135° schmelzenden Prismen, die in Alkohol und Benzol ziemlich, schwer in Aether, etwas in heifsem Wasser löslich sind. — Ganz analog den Phenoläthern wurden auch *Aethylenäther* von *Oxybenzoësäuren* bereitet. *Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -OC_6H_4-COOC_2H_5)$ läfst sich durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Bromäthylen-o-nitrophenyläther (1) und Kaliumsalicylsäureäther unter Hinzufügung von absolutem Alkohol während mehrerer Tage auf 130° im Rohr gewinnen. Später wird nach dem Abfiltriren von Bromsalz, sowie Abdampfen des Alkohols mit Wasserdämpfen destillirt und das hinterbleibende bräunliche Oel wiederholt mit warmem verdünntem Alkohol behandelt, wodurch ein lockeres gelbliches, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver erhalten wird. Dieses stellt den neuen Körper vor, aber nicht in völlig reinem Zustande; auch gelang es nicht, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. zu einem reinen Producte zu gelangen. Im möglichst reinen Zustande schmilzt die Verbindung bei etwa 100°. Erhitzt man das erwähnte bräunliche Oel auf 130 bis 140° mit der sechs- bis achtfachen Menge conc. Salzsäure im Rohr und zwar wiederholt, so entsteht die freie *Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -OC_6H_4COOH)$, die aus dem schwärzlichen Rohproduct (Oel) durch kochende Sodalösung auszuziehen, sowie durch Salzsäure (als flockiger Niederschlag) zu fällen ist. Aus Alkohol und heifsem Wasser krystallisirt die Säure in kleinen gelblichen,

(1) JB. f. 1881, 537.

manchmal langen Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 142 bis 148° besitzen. — Neben dem Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther findet sich in der rohen Masse, aus welcher dieser abgeschieden wurde, noch eine andere Substanz vor und zwar neben Bromkalium in dem festen Rückstande, welcher in dem Röhreninhalte nach der Operation zu Tage trat. Nachdem das Bromkalium daraus durch kaltes Wasser entfernt war, verblieb eine weifse krümliche Masse, die nach dem Umkrystallisiren sich als *Salicyloäthylen-o-nitrophenyläther* erwies. Demselben wurde von Ihm die Formel $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OH)$ gegeben; von der *isomeren* Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure unterscheidet er sich dadurch, dafs er bei 106° schmelzende Blättchen bildet und durch kochende Natronlauge sich zu Salicylsäure neben einem Oel umwandelt, welche Producte sich auch mittelst conc. Salzsäure bilden. Erwärmt man den Körper mit saurer Zinnchlorürlösung, so spaltet er sich in Salicylsäure und *Oxäthylen-o-amidophenyläther* (1). Die *Acetylverbindung* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OC_2H_3O)$ liefs sich durch Erhitzen gleicher Moleküle des Nitroäthers mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130 bis 140° erhalten; aus Alkohol erscheint sie in undeutlich begrenzten, gelblich-weifsen, bei 80° schmelzenden Kryställchen. — Reducirt man die oben beschriebene Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so erhält man *Aethylen-o-amidophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2, OC_6H_4COOH)$, welche aus der salzs. Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat abzuscheiden ist. Man nimmt sie aus der Flüssigkeit durch Aether auf und reinigt sie aus Alkohol, aus welchem sie in farblosen, schnell dunkelnden, bei 110° schmelzenden Prismen anschiefst. *Chlorwasserstoffs. Aethylen-o-amidophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2 . HCl, OC_6H_4 COOH)$ ist aus saurer wässeriger Lösung in kleinen farblosen, an der Luft leicht grau werdenden, seideglänzenden, bei 177° schmelzenden Nadeln zu erhalten. Mit Eisenchlorid giebt die-

(1) Schmelzp. 90°; JB. f. 1881, 538.

selbe einen krapprothen, in Alkohol mit violetter Farbe löslichen Niederschlag. — *Aethylen-p-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ entsteht ganz analog dem Paraderivat aus Bromäthylen-p-nitrophenyläther (1), nur mit dem Unterschiede, dafs man nicht im Rohr zu erhitzen, sondern lediglich zu kochen hat. Auch bei diesem Procefs erhält man ein Isomeres der freien Säure, welches aus der vom Bromkalium heifs abgegossenen gelben alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen (Schmelzp. 131°) rasch sich abscheidet. Die Mutterlauge enthält den neuen Aether, der in dicken, bei 81° schmelzenden Nadeln anschiefst. Die aus letzterem durch Erhitzen im Rohr auf 130° entstehende freie *Aethylen-p-nitrophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ ist durch Auflösen in Natriumcarbonat, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein zu gewinnen. Sie zeigt lange farblose glänzende, bei 132° schmelzende Nadeln, die in heifsem Wasser wenig löslich sind. Der neben dem so eben beschriebenen Aether vom Schmelzpunkt 81° entstehende Körper (Schmelzpunkt 131°) ist *Salicyloäthylen-p-nitrophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OH)$; er wird aus Alkohol zur Reinigung umkrystallisirt. Analog seinem oben beschriebenen Isomeren spaltet er durch Natronlauge Salicylsäure ab. — Den eben beschriebenen o-Oxybenzoësäurederivaten sind folgende p-Oxybenzoësäureverbindungen isomer. *Aethylen-o-nitrophenol-p-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ gewinnt man mittelst Kalium-p-oxybenzoësäureäther aus Bromäthylen-o-nitrophenyläther zu gleichen Molekülen bei Gegenwart von Alkohol durch Erhitzen am Rückflufskühler; bei dieser Reaction entsteht derselbe ausschliefslich ohne Nebenproducte. Nach der üblichen Reinigung, Abgiefsen vom Bromkalium u. s. w. zeigt er dicke gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 103°; die daraus mittelst conc. Salzsäure bei 140° erhaltene freie *Säure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ bildet aus Alkohol weifse glänzende, bei 205 bis 207° schmelzende Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

(1) JB. f. 1881, 538 f.

Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus *Aethylen-o-amido-phenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2, OC_6H_4COOH)$, eine aus Alkohol in breiten atlasglänzenden, bei 185° schmelzenden Nadeln anschiefsende Substanz. *Aethylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ bildet sich mittelst Bromäthylen-p-nitrophenyläther dem obigen Orthoderivat analog im Wasserbade am Rückflufskühler. In reinem Zustande (aus Alkohol krystallisirt) zeigt er bei 131° schmelzende Nädelchen. Die freie *Aethylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ (mittelst conc. Salzsäure bei 130°) fällt aus heifsem Alkohol in gelblichen glänzenden Flitterchen aus, die bei 218° schmelzen und in den gebräuchlichen Mitteln schwer, in Wasser nicht löslich sind. Das *Natriumsalz* ($+ 3H_2O$) bildet schöne perlmutterglänzende farblose Blättchen von schwachem alkalischem Geschmack. — Endlich wurde durch Erhitzen gleicher Moleküle von Bromäthylenphenyläther (1) mit Kalium-p-oxybenzoësäureäther in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler (10 Stunden) *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_5, OC_6H_4COOC_2H_5)$ dargestellt. Aus dem vom Bromkalium abfiltrirten Rohproduct krystallisirt der neue Aether aus, der aus Alkohol zu reinigen ist. Danach stellt er fettig anzufühlende, glänzende, bei 81° schmelzende Blättchen vor, die durch alkoholisches Kali leicht verseift werden, wodurch die freie *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäure* sich bildet, welche mittelst Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in atlasglänzenden flachen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erscheint. In Wasser ist sie unlöslich; das *Natriumsalz* zeigt farblose, perlglänzende, geschmacklose Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sowie krystallwasserfrei sind.

Auch L. Henry (2) beschrieb einige *Aethylenderivate* des Phenols, welche Er zum Theil als Phenyläthylderivate auffafst. *Monochlorphenyläthyloxyd* $C_6H_5O-C_2H_4Cl$ (besser *Monochloräthylenphenyläther)* erhält man durch Einwirkung von Chlorbromäthylen auf Kaliumphenylat bei Gegenwart von Alkohol :

(1) JB. f. 1881, 535. — (2) Compt. rend. 96, 1233.

$C_2H_4ClBr + C_6H_5OK = C_6H_5O-C_2H_4Cl + KBr$. Für die Reaction erhitzt man auf dem Wasserbade am Rückflufskühler; später wird rectificirt. Der neue Körper zeigt farblose, angenehm nach Phenol riechende, klinorhombische dicke Blätter, die bei 25° schmelzen und unter 754 mm bei 221° sieden. In Wasser ist er nicht, in anderen Mitteln leicht löslich. Diesem Chlorderivat entspricht das von Weddige (1) bereits erhaltene Bromderivat (Monobromäthylenphenyläther). Läfst man auf dieses oder (weniger gut) auf das obige Chlorderivat alkoholisches Kali im verschlossenen Gefäfs wirken, so erhält man *Aethylenphenyläthyloxyd* [besser *Aethylenphenyläther* $C_2H_4(C_6H_5O)_2$] in Form einer klaren, angenehm ätherartig riechenden, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, deren Dichte 1,018 bei 11° beträgt und deren Siedepunkt ungefähr bei 230° liegt. Als Nebenproduct von der Bereitung dieses Körpers, falls man den Bromäthylenphenyläther zur Zersetzung nimmt, scheint eine Substanz der Formel $CH_2-CH(OC_6H_5)_2$ aufzutreten *(Oxyphenyläthylen)*, doch kann bis jetzt darüber nichts Bestimmtes ausgesagt werden. — Ferner berichtete Derselbe über folgende Phenyläther: 1) *Monobromallylenphenyläther* $C_6H_5-OC_3H_4Br$ *(Monobromphenylallyloxyd)*, der aus Monobromallylbromid bei der Einwirkung auf Phenolkalium in Alkohol sich bildet und nach der Reinigung eine farblose, allmählich gelb werdende, schwach nach Phenol riechende, bitter und kratzend schmeckende Flüssigkeit vorstellt, die bei 240° siedet, in Wasser unlöslich ist und bei 11° das spec. Gewicht 1,4028 besitzt; 2) *Phenylpropargyläther* $C_6H_5-OC_3H_3$, der aus dem soeben beschriebenen Körper mittelst alkoholischen Kali's entsteht. Dieser ist eine farblose, später sich bräunende, schwach nach Propargyl riechende, zugleich süfs und beifsend schmeckende, in Wasser gleichfalls unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,246 bei 6°. Sie siedet gegen 210°, aber anscheinend unter Zersetzung.

W. Städel (2) hat Seine (3) in Gemeinschaft mit anderen

(1) JB. f. 1881, 535 f. — (2) Ann. Chem. **217**, 153 bis 217. — (3) JB. f. 1881, 521.

in heifser essigs. Lösung jener so lange hinzu, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung mehr giebt, sodann behandelt man successive mit Baryt, Schwefelsäure, Bleiacetat und Schwefelwasserstoff, dampft das letztere Filtrat ein und erhält auf diese Weise eine Sulfosäure, welche der aus o-Phenolsulfosäure dargestellten *Anisolsulfosäure* (1) völlig gleicht. Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Wasser; schmilzt man sie mit Kaliumhydroxyd im Ueberschufs in der von Degener (2) empfohlenen Weise bei 300 bis 330°, so gewinnt man in ziemlicher Menge Brenzcatechin (3). Ferner liefs sich aus der o-Anisolsulfosäure (als Kaliumsalz) mittelst Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur *o-Methylphenolsulfochlorid* $C_6H_4(OCH_3)SO_2Cl$ darstellen, welches bei 55° schmolz, und nach dem Lösen in Alkohol durch Behandeln mit Zinkstaub und sodann mit Zink und Salzsäure sowie Ueberdestilliren nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure ein Oel gewinnen, welches dem Geruche nach das Reductionsproduct des Dioxyphenyldisulfid-Dimethyläthers war. Wenigstens gelang es, aus diesem durch Oxydation mit Eisenchlorid den letzteren Körper zu bereiten. Hiernach wäre das Oxyphenylmercaptan ein sogenanntes Orthoderivat des Benzols.

W. Städel, G. Damm und Th. Wafsmann (4) erhielten *Monobrom-o-nitroanisol* $C_6H_3(Br, NO_2, OCH_3)$ mittelst *Monobrom-o-nitrophenol;* letzteres aus o-Nitrophenol (45 g) und Brom (52 g) (5). Die nach der Reaction erstarrte Masse wäscht man nach dem Zerreiben mit Alkohol aus, krystallisirt aus letzterem um und trägt zur Trennung von etwas *Dibromnitrophenol* danach das Ganze in eine ziemlich verdünnte Lösung von kohlens. Kalium ein. Auf die Weise erhält man zunächst beim Erkalten eine Krystallisation von Dibromnitrophenolkalium, während das Monobromderivat aus der Mutterlauge durch Eindampfen zu gewinnen ist. Durch Ausfällen mit Silbernitrat

(1) JB. f. 1874, 713; vgl. auch Kekulé, JB. f. 1867 : Derivate der Phenolmetasulfosäuren. — (2) JB. f. 1879, 737. — (3) Orthoderivat, JB. f. 1875, 355. — (4) Ann. Chem. 217, 55. — (5) Siehe Brunck, JB. f. 1867, 618 f. (Monobromisonitrophenol).

geht letzterer Körper in die Silberverbindung über, und kocht man mit Jodmethyl am Rückflufskühler so lange, bis der Kolbeninhalt nicht mehr roth, sondern gelblichweifs erscheint (drei Stunden für 25 g Salz), so erhält man das oben erwähnte Anisol. Dasselbe wird in üblicher Weise nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und Zerreiben des Rückstandes mit Aether ausgezogen, sowie später aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 88°, sie ist in Aether und heifsem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich. — *Monobrom-o-nitrophenetol* $C_6H_3(Br, NO_2, OC_2H_5)$ entsteht aus Monobromnitrophenolkalium mittelst Jodäthyl. Man mufs dazu mit letzterem das Bromnitrophenol nebst Alkohol in Röhren zehn Stunden lang auf 100° erhitzen und später das unveränderte Bromnitrophenolkalium mit heifsem Wasser ausziehen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die Verbindung, welche in diesem sowie Aether leicht löslich ist, bei 43° (1). — *Dibrom-o-nitrophenetol* $C_6H_2Br_2(NO_2, OC_2H_5)$ wurde aus dem Brunck'schen (2) Dibrom-o-nitrophenol bereitet, welches letztere sich mit Hülfe des Kaliumsalzes leicht reinigen liefs (vgl. oben). Letzteres ist sodann ins Silbersalz durch Ausfällen aus heifser wässeriger Lösung überzuführen und dieses nach dem Trocknen im Exsiccator mit Jodäthyl unter Hinzufügung von Alkohol bei 100° im Rohr (während 10 Stunden) zu zersetzen. Die entstandenen Krystalle des Phenetols sind mittelst Alkohol zu reinigen; sie schmelzen sodann bei 46° und sind in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. — *Monobrom-o-anisidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OCH_3)$ stellt man aus dem obigen Bromnitroanisol derart dar, dafs man letzteres in ein heifses Gemisch von etwas verdünnter Salzsäure (2 : 1) und Zinn einträgt und unter häufigem Umschütteln die Reaction sich vollziehen läfst. Man filtrirt möglichst warm vom Zinn ab, krystallisirt das ausfallende Chlorhydrat aus verdünntem Alkohol um, überschichtet das reine letztere mit Aether oder

(1) Vgl. Hallock, JB. f. 1881, 535. — (2) JB. f. 1867, 619 (Dibromisonitrophenol).

besser Benzol, fügt conc. Kalilauge hinzu, schüttelt und zieht auf die Weise die Base aus, welche zweckmäſsig mittelst Benzol umkrystallisirt wird. Dieselbe ist in Benzol, Aether und heiſsem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich; sie schmilzt bei 97 bis 98°. Ihr *chlorwasserstoffs. Salz* $C_7H_8BrNO . HCl$ zeigt weiſse Nadeln, die in conc. wie verdünntem Alkohol löslich sind, durch Wasser indeſs in Säure und Base zerfallen. Das *schwefels. Salz* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2SO_4$ fällt aus der Lösung des Anisidins in verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure aus; es bildet aus Alkohol umzukrystallisirende silberglänzende Nadeln, die durch heiſses Wasser zersetzt werden. Das analog bereitete *oxals. Monobrom-o-anisidin* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ besteht aus weiſsen flachen, in kaltem Wasser fast nicht löslichen, mit heiſsem sich zersetzenden Nadeln. — *Monobrom-o-phenetidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OC_2H_5)$ ist ganz analog dem Anisidin darzustellen, nur muſs man, da das Chlorhydrat sich nicht aus dem erkaltenden Product abscheidet, dieses in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreien. Aus dem Chlorhydrat ist dann die freie Base dem Anisidin ähnlich (durch Kali und Aether) auszuziehen, sowie durch Alkohol zu reinigen. Der neue Körper schmilzt bei 57°; er erscheint in breiten Nadeln mit schiefer Endfläche. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_8H_{10}NO . HCl$ scheidet sich aus Alkohol in Nadeln aus, die von Wasser zersetzt werden; das *schwefels. Salz* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2SO_4$ erhält man aus der Base dem Anisidinsalz analog in weiſsen, gleichfalls durch Wasser zersetzbaren Nadeln; das *oxals. Salz* wird auf gleiche Weise dargestellt; auch dieses ist durch Wasser zersetzlich. — *Dibrom-o-anisidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OCH_3)$ ist aus Dibrom-o-nitroanisol (1) nach der für Monobrom-o-anisidin angegebenen Methode zu bereiten und auch, da beim Abfiltriren des Rohproducts sich das salzs. Salz abscheidet, aus diesem abzusondern. Das freie Dibromanisidin bildet ein bräunliches, bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel, welches in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löslich, in Wasser fast unlöslich ist.

(1) JB. f. 1875, 387 (Dibromorthonitranisol).

Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_7H_7Br_2NO . HCl$ erscheint in feinen weifsen oder breiten silberglänzenden, in säurehaltigem Wasser wie Alkohol unzersetzt löslichen Nadeln; das *schwefels. Salz* $(C_7H_7Br_2NO)_2 . H_2SO_4$ (nach obiger Methode erhalten) ebenfalls in weifsen silberglänzenden Nadeln, die sich wie jene verhalten; das *oxalsaure Salz* $(C_7H_7Br_2NO)_2 . C_2H_2O_4$ in weifsen Nadeln oder Blättchen, welche durch reines Wasser zersetzlich sind. — *Dibrom-o-phenetidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OC_2H_5)$ entsteht aus dem obigen Dibrom-o-nitrophenetol durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Zur Darstellung ist das Zinn aus dem Rohproduct auszufällen, das salzs. Salz mit Aether und conc. Kalilauge zu schütteln resp. zu zersetzen sowie aus Alkohohl umzukrystallisiren, wonach es glänzende quadratische Krystalle vom Schmelzpunkt 92° zeigt. Seine Salze : *chlorwasserstoffs.* $C_8H_9Br_2NO . HCl$, *schwefels.* $(C_8H_9Br_2NO)_2 . H_2SO_4$ und *oxals.* $(C_8H_9Br_2NO)_2 . C_2H_2O_4$ krystallisiren sämmtlich in weifsen glänzenden Nadeln und sind in Alkohol leicht löslich. Den angeführten Orthoderivaten entsprachen folgende Paraderivate, welche mit kleinen Modificationen nach obiger aus dem entsprechenden Mono- resp. Dibrom-p-nitrophenol (1) darzustellen waren. *Monobrom-p-nitroanisol* $C_6H_3Br(NO_2, OCH_3)$ entstand aus dem Kaliumsalz (durch Kaliumcarbonat aus dem Barytsalz) des Monobrom-p-nitrophenols mit Jodmethyl und Methylalkohol beim Erhitzen im Rohr auf 105 bis 110° während 10 bis 12 Stunden. Mit heifsem Wasser ist es vom unveränderten Kalisalz des Phenols zu befreien und danach aus Alkohol umzukrystallisiren. Wie in diesem ist es auch in Aether leicht, in kaltem Wasser fast nicht, ziemlich in heifsem Wasser löslich und zeigt den Schmelzpunkt 106°. — *Monobrom-p-nitrophenetol* $C_6H_3Br(NO_2, OC_2H_5)$ läfst sich aus dem entsprechenden Phenolkaliumsalz mit Jodäthyl und Alkohol durch Erhitzen auf 100° während 10 Stunden gewinnen; es krystallisirt aus Alkohol in grofsen hellgelben, bei 98° schmelzenden Nadeln, die hiernach mit dem von Hallock (2) dargestellten Körper der gleichen Zusammensetzung

(1) JB. f. 1867, 618 (Mono- und Dibromnitrophenol). — (2) JB. f. 1881, 535.

isomer sind. — *Dibrom-p-nitrophenetol* $C_6H_2Br_2(NO_2, OC_2H_5)$ kann man aus dem Silbersalz des entsprechenden Phenols nach dem Erhitzen mit Jodäthyl 10 Stunden hindurch auf 100° erhalten; im reinen Zustande bildet es lange quadratische Säulen vom Schmelzpunkt 108°. — *Monobrom-p-anisidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OCH_3)$ wird wie die Orthoverbindung aus dem Brom-p-nitroanisol mit dem Unterschiede bereitet, daſs man die Salzsäure zur Reaction etwas concentrirter nimmt; im Uebrigen aber gleich jenem gereinigt. Es stellt ein rothbraunes Oel vor, das in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht löslich ist und beim Aufbewahren sich zu einer theerigen Masse zersetzt; sein *chlorwasserstoffs.* $C_7H_8BrNO . HCl$, *schwefels.* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2SO_4$, *oxals. Salz* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ zeigen weiſse Blättchen und sind im Uebrigen analog den Isomeren darzustellen. — *Monobrom-p-phenetidin* erscheint als dunkles, nicht analysirbares Oel, von welchem das *chlorwasserstoffs.* $C_8H_{10}BrNO . HCl$, *schwefels.* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2SO_4$ und *oxals. Salz* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ dargestellt wurden, die sämmtlich in Alkohol lösliche Nadeln vorstellen. — *Dibrom-p-anisidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OCH_3)$, aus dem Silbersalz des Nitrophenols mit Jodmethyl (1) am Rückfluſskühler, sodann Behandeln mit Zinn und Salzsäure zu erhalten, kann ganz analog dem Orthoderivat rein gewonnen werden; es bildet eine weiſse porcellanartige Masse, deren Salze *(chlorwasserstoffs., schwefels., oxals.)* wie diejenigen der Orthoverbindung zusammengesetzt sind sowie in Nadeln krystallisiren. Das Oxalat schmilzt bei 195° unter Zersetzung. — *Dibrom-p-phenetidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OC_2H_5)$ endlich schmilzt nach der Reinigung aus Alkohol bei 67°, giebt ein *chlorwasserstoffs.*, *schwefels.* und *oxals. Salz*, sämmtlich in weiſsen Nadeln, die sämmtlich aus Alkohol umkrystallisirbar sind. Das chlorwasserstoffs. Salz wird wie das des Dibrom-p-anisidins sowie der obigen p-Körper durch Wasser zersetzt. — Ueber die Constitutionsformeln obiger Verbindungen siehe das Original S. 73.

H. Kolbe (2) theilte eine bereits vor Jahren gemachte,

(1) Dibrom-p-nitrophenol-Methyläther, siehe JB. f. 1875, 337. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 424.

aber nicht veröffentlichte Untersuchung mit, wonach *Phenetol* sich einfach durch Erhitzen conc. *wässeriger* Lösungen von äthylschwefels. Alkali mit Phenolnatrium erhalten läfst. Man kann sich dazu des Einwirkungsproductes bedienen, welches man durch Mischen gleicher Volume starken Alkohols und conc. Schwefelsäure erhält. Dieses verdünnt man mit Wasser, setzt soviel Natriumcarbonat hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, läfst durch Verdampfen den gröfsten Theil des Natriumsulfats auskrystallisiren, giefst vom diesem ab, versetzt mit einer dicklichen Lösung von Phenolnatrium (mittelst käuflicher Natronlauge von 1,33 spec. Gewicht bereitet und zwar so viel, als der Annahme entspricht, dafs man vom verwendeten Alkohol 50 Proc. ätherschwefels. Salz erhalten hat) und erhitzt unter Druck von 7 atm einige Stunden im Rohr auf 150°. Später wird vom abgeschiedenen Salz abgehoben und rectificirt. — Die Bereitung des *Anisols* geschieht in ganz analoger Weise. — *Nitrophenetol* (1) scheint nur deshalb auf angegebene Art sich nicht bilden zu können, weil bei dem erforderlichen Druck und der Temperatur (150°) die dazu verwendeten Röhren explodiren.

R. Benedikt (2) untersuchte in einer weiteren (3) Mittheilung über *Chlor-* und *Bromoxylderivate* des *Benzols* zunächst die Constitution des *Tribromresochinons* (4), welches Er auch *Dibrom-Tribromresorcinbrom* nennt, resp. die Richtigkeit der diesem gegebenen Formel. Zu dem Ende versuchte Er, Tribromresorcinchlor (was Ihm nicht gelang), sowie *Trichlorresorcinbrom* dar und prüfte gleichfalls (5) dessen Verhalten gegen Hitze in der Voraussetzung, dafs es in ein ähnliches Derivat übergehe. Durch die im Folgenden beschriebenen Reactionen fand Er zwar diese Annahme nicht bestätigt, indefs gelang es Ihm trotzdem, das Tribromresochinon im Sinne der bereits (4) angegebenen Formel $C_6HBr_2(OBr)-O-O-C_6HBr_2(OBr)$ zu deuten, wonach der

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 62. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 652; Monatsh. Chem. **4**, 223. — (3) JB. f. 1879, 510 f.; f. 1880, 642 ff. — (4) Vgl. Tribromresorcinbrom, JB. f. 1880, 643 f. — (5) JB. f. 1880, 644.

[illegible] *[illegible]oochinon* vorstellt. — *Trichlo* [illegible] wird aus Trichlorresorcin (1) bereite [illegible], in einer Mischung von gleich[e] [illegible] Wasser [illegible] suspendirt und mit einem Uebe [illegible] in Wasser gelöstem Brom gefällt, wonach man d Fällung zweimal aus Chloroform umkrystallisirt. Hierna[c] bildet der Körper kleine gelbliche, bei 100^0 schmelzende Kr stalle, die bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Tr chlorresorcin sich zurückverwandeln. Erhitzt man ihn auf 1[3] bis 140^0, so entbindet er Brom, ohne dafs im Uebrigen ei[n] glatte Umsetzung von Statten ginge. — *Monochlordibromreso[r]cin-Chlorbrom* C_6HClBr_2=(OCl, OBr) läfst sich aus *Tribrom resorcin* (2) darstellen, welches letztere zweckmäfsig sich dur[ch] Vermischen der Lösungen von 50 g Resorcin in zwei Lite[r] Wasser und 72 ccm (216 g) Brom in einem Liter roher Salzsäu[re] gewinnen läfst. Der entstehende Niederschlag wird a[us] verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auch läfst sich mittel[s] Resorcin in Eisessig (5 Thln.) und Hinzutropfen von Bro[m] operiren. Dieses Tribromresorcin (50 g) ist sodann zur Uebe[r]führung in Chlordibromresorcin-Chlorbrom mit einer Mischun[g] von gleichen Theilen (500 ccm) Wasser und Salzsäure au[f]zuschlemmen und mit Chlor zu sättigen. Nachdem der anfang[s] voluminöse Niederschlag pulverig geworden, saugt man Lu[ft] hindurch, um den Ueberschufs von Chlor zu vertreiben, filtrir[t], prefst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um. Da[s] Chlordibromresorcin-Chlorbrom zeigt kleine gelbe Krystalle, di[e] unzersetzt (bei welcher Temperatur? *F.*) schmelzen und deshal[b] die Formel C_6HClBr_2(OCl, OBr) besitzen, weil sie durch E[r]wärmen mit Natriumdisulfit in *Monochlordibromresorcin* C_6HClBr_2 $(OH)_2$ übergehen. Letzteres schmilzt bei 86^0; beim Erhitze[n] auf 175^0 giebt jenes ein Molekül Brom ab unter Verwandlun[g] in den Körper $C_6HCl_2BrO_2$, welcher mit kaltem Aether z[u] waschen und aus Chloroform umzukrystallisiren ist. Derselb[e] scheint die Constitution $C_6HClBr(OCl)$–O–O$(OCl)C_6HClBr$ se[in] (the two C_6 groups joined by a bracket line below).

(1) JB. f. 1878, 558. — (2) JB. f. 1876, 627.

nem Verhalten nach zu besitzen und daher *Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon* zu sein; bei 180° bräunt er sich, über 200° schmilzt er unter Zersetzung (Abgabe von Brom). Erwärmt man ihn mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt er sich in eine voluminöse weiſse Masse, welche aus Eisessig krystallisirt, bei 265° unter Zersetzung schmilzt und bei der Analyse Zahlen für *Dichlordibromtetraoxydiphenyl* $(OH)_2C_6HClBr-C_6HClBr(OH)_2$ giebt. — *Trichlorphenolchlor* $C_6H_2Cl_3-OCl$ entsteht aus Trichlorphenol in der Art, daſs man es (50 g) in einer starkwandigen Flasche in verdünnter Kalilauge löst, auf 500 ccm verdünnt, mit 500 ccm rauchender Salzsäure das gelöste Phenol wieder in Gestalt eines zarten Breies zur Abscheidung bringt und nunmehr Chlor einleitet. Letzteres geschieht auf die Weise, daſs man zunächst das aus 100 g Braunstein sich entbindende Gas hinzuleitet, darauf die Masse einige Stunden hinstellt, zum zweiten Male und event. zum dritten Male chlorirt. Sobald sich gröſsere zusammenhängende Massen gebildet haben, die durch den Chlorstrom nicht zertheilt werden, bläst man den Ueberschuſs des Gases durch einen Luftstrom fort, zerreibt jene sorgfältig und chlorirt von Neuem so lange, bis der anfangs die ganze Flüssigkeit durchsetzende Niederschlag nur noch ein Viertheil derselben erfüllt. Hiernach wird das Chlor völlig durch Luft vertrieben, wird filtrirt, abgepreſst und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt. Der neue Körper bildet glänzende prismatische Säulen vom Schmelzpunkt 119°, die von Ditscheiner gemessen wurden. a : b : c = 1 : 0,6159 : 0,5073; beobachtete Flächen : 111, 212, 010, 100; beobachtete Winkel : (010) : (111) = 53°46′, (111) : ($\bar{1}$11) = 42°45′. Gegen Schwefelsäure verhält sich dieses Trichlorphenolchlor derart, daſs es beim Erwärmen damit reichlich Salzsäure entbindet unter Bräunung und in Trichlorphenol neben Chloranil zurückverwandelt wird; somit wäre die Zersetzungsgleichung : $3\,C_6H_2Cl_3-OCl + H_2O = C_6Cl_4O_2$ (Chloranil) $+ 2\,C_6H_2Cl_3-OH + 2\,HCl$. — *Trichlorphenolbrom* $C_6H_2Cl_3-OBr$ bildet sich in ganz analoger, für Trichlorphenolchlor angegebenen Weise. Der Körper zeigt kleine, wenig gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 99°, die

beim Erhitzen oberhalb desselben Brom abgeben. Durch Schmelzen unter Schwefelsäure verwandelt er sich in *Trichlorbromphenol,* wonach es sich dem früher beschriebenen Tribromphenolbrom vollkommen analog verhält. — Läfst man auf *Tribromphenol* einen Strom von Chlor in oben beschriebener Weise einwirken, so erhält man kein glattes Resultat. Es scheint, dafs gleichzeitig die Körper : Tribromphenolbrom, Monochlordibromphenolbrom, Dichlormonobromphenolbrom und vielleicht noch chlorreichere Producte dabei entstehen. — Nebenbei theilte Derselbe mit, dafs ein Handels-*Trichlorphenol,* welches durch Einleiten von Chlor in verflüssigtes sowie auf 80⁰ erwärmtes Phenol bereitet war, sich in Alkali nicht völlig löste; das Unlösliche erwies sich als *Tetrachlorbenzol* und zwar wahrscheinlich als das „benachbarte" (1), es schmolz bei 42⁰.

R. Benedikt und M. v. Schmidt (2) veröffentlichten Notizen über *Halogenderivate* von *Phenolen.* Sie haben zunächst die nach Obigem schon von Benedikt studirte Einwirkung von Chlor auf *Tribromphenol* mit der Modification weiter studirt, dafs sie das Gas in eine Chloroformlösung von Tribromphenol, anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur, später beim Siedepunkt des Gemisches einleiteten; wodurch sie keine Verdrängung des Broms durch Chlor beobachten konnten. In eisessigs. Lösung dagegen fand eine *vollständige* Verdrängung statt unter Entstehung von Chloranil. — Bei der Einwirkung von Jodkalium in wässeriger Lösung auf Tribromphenol erhält man gar kein Resultat, bei der auf *Tribromresorcin* ebenfalls kein bemerkenswerthes. In diesem Falle schied sich nur etwas Jod aus; hingegen gelang es, aus *Tribromphloroglucin* (10 Thln.) beim Kochen mit Wasser (15 Thln.) und (8 bis 10 Thln.) Jodkalium *Monobromdijodphloroglucin* $C_6BrJ_2(OH)_3$ zu erhalten. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt die Verbindung (welche als Niederschlag ausfällt) bräunliche Nadeln, die beim Erhitzen Jod abgeben, ohne zuvor zu schmelzen. Bei Anwendung einer gröfseren Menge Jodkalium (7 Mol. auf 1 Mol. Tribromphloroglucin) wird sämmt-

(1) JB. f. 1877, 403. — (2) Monatsh. Chem. 4, 604.

liches Brom verdrängt und man erhält lediglich Phloroglucin. — Endlich wurde die Einwirkung von Chlor auf *Pentachlorphenol* untersucht und zu dem Zwecke letzteres nach folgender modificirten (1) Methode dargestellt. Man bringt zunächst 5 Thle. käufliches Trichlorphenol mit 1 Thl. Antimonchlorür im Paraffinbade am Kühlrohr bei 200 bis 220° zusammen, giefst das schwarze Product in verdünnte Sodalösung, kocht, filtrirt ab und wiederholt die Operation so lange, als noch etwas in Lösung geht. Die Filtrate werden mit Salzsäure ausgefällt und die Niederschläge nach dem Abpressen zunächst aus verdünntem Alkohol, sodann aus Chloroform umkrystallisirt (Ausbeute 30 Proc.). Chlorirt man dieses Pentachlorphenol in der oben für Trichlorphenol beschriebenen Weise, so erhält man nach mehrstündiger Einwirkung ein zu Thränen reizendes Oel, das nicht weiter untersucht wurde; einmal erschien statt dessen eine feste Substanz, welche aus siedendem Ligroïn in grofsen gelben, bei 46° schmelzenden Krystallen der Formel C_6Cl_6O krystallisirte und durch Zinn und Salzsäure in Pentachlorphenol zurückverwandelt wurde. Es scheint indefs nicht, dafs diese Verbindung *Pentachlorphenolchlor* gewesen sei; wenigstens wurde sie nicht sorgfältiger studirt und es gelang auch nicht, dieselbe mit dem *Hexachlorphenol* von Langer (2) zu vergleichen, da beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pentachlorphenol in Eisessig wesentlich nicht dieses, sondern ein Additionsproduct : *Hexachlorphenolchlorid* $C_6Cl_5OCl . Cl_2$ entstand. Dasselbe bildet zollgrofse farblose bis weingelbe, bei 102° schmelzende Säulen, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren; Kali löst es zu einer gelben Flüssigkeit; Zinn und Salzsäure reducirt es zu Pentachlorphenol.

Th. Chandelon (3) studirte die Einwirkung von stark alkalischem Natriumhypochlorit auf *Phenol* (4) genauer. Er fand, dafs bei Anwendung titrirter Lösungen man sowohl Mono-, Di- als Trichlorphenol erhalten könne, zweckmäfsig mit drei-

(1) Merz und Weith, JB. f. 1872, 394 f. — (2) Pentachlorphenolchlor, JB. f. 1882, 506. — (3) Ber. 1883, 1749. — (4) JB. f. 1882, 671 f.

procentigen, sowohl Phenol- als Hypochloritlösungen. Bei Mischungen molekularer Mengen für *Monochlorphenol* erhielt Er einen bei 176 bis 177° siedenden Körper, der sich identisch mit dem von Faust und Müller (1) erhaltenen Chlorphenol erwies und zwar hauptsächlich durch die Ueberführung in das bei 110 bis 111° schmelzende Monochlordinitrophenol (2). Mit entsprechend gröſseren Mengen Hypochlorit entstand sowohl das *Dichlorphenol* vom Schmelzpunkt 41 bis 42° und Siedepunkt 209 bis 211° (3), welches durch Salpetersäure in das bei 120° schmelzende Nitroderivat (4) überging, als auch das von Seifart (5) beschriebene *Dichlorphenol* vom Siedepunkt 217 bis 218° sowie Schmelzpunkt 65°. — Die Structur des früher (6) beschriebenen *Trichlorphenols* ist nach Ihm die eines *o-o-p*-Derivats, daher gleich $C_6H_4(OH_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Cl_{[6]})$.

F. Fittica (7) erhielt ein neues : *viertes Monobromphenol*, dessen Existenz wie die der früher von Ihm dargestellten Nitrobenzoësäuren (8) sowie Nitrophenole (9) der Kekuléschen Benzolhypothese zuwiderläuft, in folgender Weise : 10 g Phenol werden in 10 g absolutem Alkohol aufgelöst und danach unter Abkühlen mit kaltem Wasser durch ein trichterförmig erweitertes Haarröhrchen 17 g Brom hinzugebracht. Die letztere Anordnung ist nöthig, da selbst bei tropfenweisem Eingieſsen des Broms eine sehr heftige Reaction mit erheblicher Temperaturerhöhung erfolgt, welche letztere die Bildung des neuen Körpers verhindert. Die Reactionstemperatur darf 20° nicht überschreiten; nach der Einwirkung gieſst man wie üblich in Wasser, wäscht das sich abscheidende Oel anfangs mit diesem, sodann mit verdünntem Natriumcarbonat, endlich wieder Wasser, trocknet und rectificirt. Hierbei lieſs sich aus den zunächst bis 240° siedenden Antheilen, sofern man in *kleinen Antheilen* operirt, das vierte Monobromphenol vom Siedepunkt 236 bis 238°

(1) JB. f. 1872, 392 f. — (2) Müller, JB. f. 1873, 407 f. (β-Chlordinitrophenol). — (3) F. Fischer, JB. f. 1868, 456. — (4) Daselbst, 457. — (5) JB. f. 1869, 436. — (6) JB. f. 1882, 671 f. — (7) J. pr. Chem. [2] **28**, 176. — (8) JB. f. 1878, 752, 757. — (9) JB. f. 1880, 623; f. 1881, 540.

abscheiden. In größeren Mengen kann man die Substanz nicht rectificiren ohne Gefahr zu laufen, daſs das Ganze sich zersetzt. Obschon der Siedepunkt des neuen Bromphenols der gleiche wie der des p-Bromphenols (1) ist, so kann es schon deshalb mit diesem nicht als identisch betrachtet werden, weil es bei einer Temperatur selbst von —10 bis 12° nicht zum Erstarren zu bringen ist, während p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist. Gegenüber Salpetersäure verhält sich das neue Product in Vergleich mit seinen Isomeren total abweichend. Es liefert keines von den bekannten (2), resp. aus den bekannten Bromphenolen dargestellten Nitroderivaten, sondern nach der gewöhnlichen, von Körner (2), angewendeten Nitrirung in Eisessig eine *Molekülverbindung* (3) von Mono- und Dinitrobromphenol. Diese : *Monobromnitro-dinitrophenol* $C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$ entsteht, wenn man eine Lösung von 1 Thl. des Bromphenols in 3 Thln. Eisessig auf Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht tröpfelt und die anfangs ölige Verbindung an einem kühlen Ort zum Erstarren bringt. Man kann sie danach vorsichtig, aber nur ein einziges Mal, aus warmem (nicht kochendem) Alkohol umkrystallisiren; durch wiederholte Behandlung damit erleidet sie Zersetzung. Sie schmilzt zwischen 60 und 65°. Bringt man dieselbe mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht in der Wärme zusammen, so verwandelt sie sich in 2 Mol. *Monobromdinitrophenol*, einen Körper, der sich mit den bekannten der gleichen Zusammensetzung (4) als isomer erwies. Nach der Abscheidung durch Wasser aus dem Rohproduct und Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint er in gelben derben, bei 108 bis 110° schmelzenden Prismen, welche in letzterem schwierig löslich sind. Die gleiche Verbindung entsteht übrigens einfacher aus der obigen Molekülverbindung durch Kochen mit Barytwasser während einiger Zeit; nach dem Ab-

(1) Fittig und Mager, JB. f. 1871, 461. — (2) Körner, JB. f. 1875, 336; Armstrong und Prevost, JB. f. 1874, 461 f.; Körner, JB. f. 1875, 335, 340. — (3) Siehe die JB. f. 1878, 752 erwähnte Abhandlung. — (4) JB. f. 1875, 335, 336; f. 1874, 461 f.

filtriren in der Siedehitze ist sodann der Rückstand mit Salzsäure zu zersetzen. Das Filtrat von dieser Behandlung liefert indefs keineswegs Monobrommononitrophenol, sondern eigenthümlicher Weise eine neue und zwar beständigere *Molekülverbindung*. Dieselbe besteht aus 2 Mol. *Monobromnitro-* und 1 Mol. *Monobromdinitrophenol* : $2 C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$; zur Reindarstellung fällt man das obige Filtrat mit Salzsäure und krystallisirt die sich abscheidende amorphe, etwas schmierige Masse aus verdünntem Alkohol mehrfach um. Bei dieser Operation zersetzt sie sich nicht; sie schmilzt danach wie zuvor bei 68 bis 70° und zeigt im Uebrigen kleine sternförmig vereinigte gelbe Nadeln, welche Haut, Papier u. s. w. intensiv gelb färben. — Aufser den obigen Nitroverbindungen wurden noch zwei neue, aber nicht genauer untersuchte, erhalten. Die eine liefs sich einmal beim Behandeln des vierten Bromphenols nach dem Auflösen in einem gleichen Volumen Eisessig mit einem Salpetersäuregemisch aus gleichen Volumen der Säure von 1,4 und 1,2 gewinnen. Sie schmolz zwischen 50 und 55° und gab analytische Zahlen für ein *Monobrommononitrophenol,* obschon ihr chemisches Verhalten eher für eine Molekülverbindung sprach. Das zweite Nitroproduct entstand aus dem Bromphenol ohne Verdünnung direct durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht; dieses schmolz constant bei 118°. — Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat geht das *vierte Bromphenol* wie die Isomeren in ein Gemenge von hauptsächlich Resorcin nebst wenig Brenzcatechin über. — Endlich ist zu erwähnen, dafs der über 240° siedende Antheil des Rohproducts von der obigen Darstellung des neuen Bromphenols mit Wasserdampf destillirt ein Oel gab, welches bei niederer Temperatur krystallisirte : ein fast reines *Dibromphenol.*

F. Grünling (1) hat das *p-Monobromphenol* (Schmelzkunkt 64°) (2) gemessen. Es krystallisirt tetragonal; a : c = 1 : 0,4555. Beobachtete Formen : (111) P, (100) ∞P∞, (131) $^1/_3$3P3. Die Krystalle sind erheblich tafelförmig nach einer

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 582. — (2) JB. f. 1875, 417.

der Flächen (111). Beobachteter Winkel : (111) : (1$\bar{1}$1) = 45°2′. Die Krystalle sind ohne Spaltbarkeit sowie farblos. Doppelbrechung positiv, aber nicht sehr stark.

C. Schall (1) bedient sich zur Darstellung von *Monojodphenol* der Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium. Zu dem Zwecke werden 20 g im Wasserstoffstrom bei 300° getrocknetes und zerriebenes Phenolnatrium in 300 ccm vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirtem Schwefelkohlenstoff suspendirt, sodann in kleinen Antheilen gepulvertes, über Schwefelsäure getrocknetes Jod (im Kolben) unter stetigem Umschwenken hinzugefügt. Sobald die violette Farbe des Jods stationär bleibt, filtrirt man den Schwefelkohlenstoff vom abgeschiedenen Jodnatrium ab, entfernt jenen durch Destillation, versetzt mit unzureichenden Mengen Kalilauge, schüttelt mit Aether aus (wodurch Phenol allerdings neben Jodphenol entfernt wird), zersetzt die Kalilösung mit Schwefelsäure und destillirt im Dampfstrom. Auf die Weise gewinnt man wesentlich *o-Monojodphenol*, allerdings neben etwas *Dijod-* und einer Spur *Trijodphenol*. — Das *Dijodphenol* erhält man aus dem mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschenen, gröfstentheils aus Jodnatrium bestehendem Rückstand durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Behandeln mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit. Das anfangs ausfallende Oel ist mit Wasserdampf zu destilliren, wodurch man Krystalle vom Schmelzp. 68°, die aus Alkohol umzukrystallisiren sind, erhält. Es ist isomer mit dem früher (2) erhaltenen Dijodphenol. Das *Acetylderivat* (mittelst Acetylchlorid) $C_6H_3J_2O(C_2H_3O)$ zeigt aus Eisessig säulenförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 107°; das in analoger Weise bereitete und umkrystallisirte *Benzoylderivat* $C_6H_3J_2O(C_6H_5CO)$ schmilzt bei 95 bis 96°; das *Kalisalz* bildet aus Aether Nadeln. — Mit trocknem und in einer Kältemischung verflüssigtem Untersalpetersäureanhydrid (aus 6 g Bleinitrat bereitet) giebt Phenolnatrium (7 g) unter Ausstofsung von nitrosen

(1) Ber. 1883, 1897, 1902. — (2) Schmelzp. 150°, JB. f. 1869, 429 (Hlasiwetz und Weselsky).

Dämpfen *o-Nitrophenol*, welches wie üblich mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann, und *p-Nitrophenol*, welches bei diesem Procefs bekanntlich im Kolbenrückstande verbleibt. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt : $2NO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4(NO_2)OH + NaNO_2$. — Läfst man Chlor auf *β-Naphtolnatrium* einwirken, welches letztere vorher im Wasserstoffstrom zu trocknen ist und übrigens in der gleichen, wie oben beschriebenen Weise, so tritt eine energische Absorption ein unter Entstehung eines neuen *Monochlor-β-naphtols* vom Schmelzpunkt 68°, welches aus dem Rohproducte durch einen Dampfstrom abzuscheiden ist.

F. Pfaff (1) studirte das Verhalten bromhaltiger Abkömmlinge des *m-Mononitrophenols* gegen Zinn und Salzsäure sowie Zinnchlorür. — Mischt man fein zerriebenes m-Mononitrophenol mit der berechneten Menge Brom und schüttelt die Mischung heftig um, so erhält man *Monobrom-m-nitrophenol*, welches nach 24 stündigem Stehen der Masse durch Absaugen von einem Oele (aus welchem über Schwefelsäure sich noch weitere Krystalle der Verbindung abscheiden) und Umkrystallisiren des festen Products aus gleichen Volumen conc. Salzsäure und Wasser zu entziehen ist. Der Körper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 110°, die in heifsem Wasser sowie Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther schwer löslich sind. Sehr eigenthümlicher Weise wird diese Verbindung durch Zinn und Salzsäure in üblicher Art nicht zu einem Bromamidoderivat, sondern zu einem *Monoamidophenol* reducirt, das durch Behandeln mit salpetriger Säure in *Resorcin* überging. Auch die Einwirkung von Zinnchlorür auf das Bromnitrophenol führte zu gleichem Ziele, resp. Elimination des Broms und das Gleiche geschah bei der Reduction des *Monobrom-m-nitrophenol-Methyläthers*. Dieser $C_6H_3(Br, NO_2, OCH_3)$ läfst sich in gebräuchlicher Weise mittelst Kali (1 Mol.) und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung durch Kochen während acht Tage am Rückflufskühler erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom

(1) Ber. 1883, 611.

Schmelzpunkt 103 bis 104°, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die daraus durch Zinn und Salzsäure entstehende bromfreie Base wurde bis jetzt nicht näher untersucht, zum Vergleich indefs mit ihr das *m-Anisidin* $C_6H(OCH_3, NH_2)$ aus m-Nitroanisol mit demselben Reductionsmittel bereitet. Dasselbe bildet ein bei 251° (corr.) siedendes Oel, dessen *chlorwasserstoffs. Salz* gut krystallisirt. — *Monobrom-m-nitrophenolkalium* $C_6H_3(Br, NO_2, OK) . 2 H_2O$ ist ein rothes, aus Alkohol gut krystallisirendes Salz, das über Schwefelsäure unter Braunwerden sein Krystallwasser verliert. Das *Natriumsalz* $C_6H_3(Br, NO_2, ONa) . H_2O$ ist gelbroth; es verändert beim Verlust des Krystallwassers seine Farbe nicht. — Im Anschlufs an obige Mittheilungen berichtete Derselbe über ein neues *Mononitroxylenol* $C_6H_2[NO_2, OH, (CH_3)_2]$, welches Er aus dem *Dinitro-m-xylol* (1) nach vorhergehender Ueberführung mittelst Schwefelammonium in Nitroxylidin gewann. Man fügt zu 8 g des letzteren in schwefels. Lösung (80 g Schwefelsäure enthaltend), welche zu 800 ccm verdünnt wurde, unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz sowie beständigem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und kocht am Rückflufskühler während drei Stunden. Nach Beendigung der Gasentbindung wird von wenig Harz abfiltrirt und die beim Erkalten des Filtrats sich absondernden gelben Nadeln aus kochender Salzsäure umkrystallisirt. Aus der ersteren Mutterlauge läfst sich durch Ausschütteln mit Aether noch die gleiche Verbindung gewinnen. Dieses Nitroxylenol schmilzt bei 95°, löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt.

F. Schütt (2) machte gegenüber den obigen Angaben von Pfaff eine Mittheilung, wonach *p-Monobrom-o-nitrophenol* (3) beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure das Brom nicht verliert, sondern in *p-Monobrom-o-amidophenol* übergeht. Um

(1) Fittig u. s. w. Dinitroxylol aus Steinkohlentheeroxylol, JB. f. 1867, 693 f. — (2) Ber. 1883, 2069. — (3) Brunck'sches Brom-o-nitrophenol? JB. f. 1867, 619.

dieses zu gewinnen, fällt man das Rohproduct mit Schwefelwasserstoff, verdampft, neutralisirt mit kohlens. Ammon, filtrirt heiſs ab und krystallisirt die ausfallenden Nadeln aus heiſsem Wasser um. Dieselben sind später mit Eiswasser zu waschen und über Schwefelsäure zu trocknen. Sie zeigen eine schwach gelbliche Färbung, sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in anderen Mitteln schwieriger löslich; aus Schwefelkohlenstoff fallen sie in Blättchen aus. Ihre wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid tief kirschroth, die alkoholische durch Mineralsäuren rosenroth, durch Ameisensäure gelbroth.

W. Böttcher (1) untersuchte sogenannte „Umlagerungen" (2) bei Derivaten des *o-Mononitrophenols*. — *o-Mononitrophenol-Acetyläther (o-Nitrophenolacetat* $C_6H_4(OCOCH_3, NO_2)$ giebt bei der Reduction keine Umlagerung; er selbst wurde aus dem trocknen Natriumsalz des o-Nitrophenols dargestellt, welches durch alkoholisches Natron aus der alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol als rothes Pulver ausgefällt wird. Dieses wird in kleinen Antheilen in eine ätherische Lösung einer äquivalenten Menge Acetylchlorid eingetragen; nach kurzer Zeit resp. Beendigung der Reaction ist mit Wasser zu versetzen, die ätherische Lösung mit ganz verdünnter Sodalösung zu schütteln und der Aether zu verdunsten. Dieser scheidet sodann die Verbindung in langen wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, die auch in Alkohol und Benzol (leicht) löslich sind, in Wasser sich nicht lösen, bei 40 bis 41° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 253° sieden. Reductionsmittel spalten aus diesem Körper zunächst die Acetylgruppe ab, wonach Reduction zu Amidophenol erfolgt. — *α-Mononitro-β-naphtol-Benzoyläther (α-Nitro-β-naphtolbenzoat)* $C_{10}H_{16}(NO_{2[\alpha]}, OCOC_6H_{5[\beta]})$ erfährt dagegen bei der Reduction eine Umlagerung im gewünschten Sinne. Die Verbindung selbst wurde aus α-Mononitro-β-naphtol (3) vermittelst des Natriumsalzes analog der Phenolverbindung bereitet, jedoch mit dem Unterschiede, daſs nach der Einwirkung

(1) Ber. 1888, 1933. — (2) Dieser JB.: Böttcher, Anhydrobenzamidophenol, S. 911. — (3) JB. f. 1877, 579 (Mononitro-β-naphtol).

der Aether abdestillirt, der gelbliche Rückstand mit Wasser zerrieben mehrere Stunden hindurch hingestellt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und endlich aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt wurde. Der neue Körper zeigt farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 142°, die mit Ausnahme von Wasser in den gebräuchlichen Mitteln sich lösen; durch Zinn und Salzsäure wird es nicht, durch längeres Kochen mit Zinkstaub in Eisessig dagegen reducirt. Man behandelt damit, bis die rothe Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtrirt heifs, versetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser, übergiefst die abgeschiedenen farbigen Flocken bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt das Filtrat durch Ansäuern und krystallisirt den ausfallenden weifsen Niederschlag aus Alkohol um. Die so erhaltene Verbindung ist *Benzoyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(OH, NHCOC_6H_5)$; sie erscheint in kleinen farblosen, bei 245° schmelzenden Blättchen, die übrigens in Ammoniak unlöslich sind. Neben dieser bildet sich eine Anhydroverbindung: *Benzenyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6{=}(-O-, -N{=}){\equiv}C-C_6H_5$, welche bei der oben beschriebenen Behandlung mit Natronlauge auf dem Filter hinterbleibt. Dieselbe bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Petroleumäther sowie Sublimation lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136°. Der gleiche Körper entsteht auch aus dem obigen Benzoylamidonaphtol durch vorsichtiges Erhitzen für sich; in Wasser ist er nicht, jedoch in concentrirten Säuren unverändert löslich; sämmtliche Lösungen desselben zeigen eine schöne blaue Fluorescenz. Versetzt man eine Lösung dieser Anhydrobase in starker alkoholischer Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich das *Platinsalz* $[C_{10}H_6{=}(-O-, -N{=}){\equiv}C-C_6H_5 . HCl]_2 . PtCl_4$ in gelben Nadeln aus, die sowohl durch Wasser als Alkohol zersetzlich sind. Durch Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure auf 190° spaltet sie sich in Benzoësäure und andere, nicht näher nachgewiesene Verbindungen. — Auch *α-Mononitro-β-naphtol-Acetyläther (α-Nitro-β-naphtolacetat)* zeigt eine Umlagerung bei der Reduction; derselbe, $C_{10}H_6(NO_{2[\alpha]}OCOCH_{3[\beta]})$, ist ganz analog dem oben beschriebenen o-Nitrophenolacetat darzustellen; er bild[illegible] Petr

leumäther umkrystallisirt lange farblose, bei 61° schmelzende Nadeln, die in Wasser sowie Alkalien sich nicht lösen. Diese liefern mit Zinkstaub und Eisessig in der oben für die Benzoylverbindung angegebenen Weise *Acetyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(OH, NHCOCH_3)$, welches aus der später alkalisch zu machenden Lösung durch Säuren ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 225°; durch Sublimation im Tiegel geben sie ein Oel, welches nach der Analyse des *Platinsalzes* $(C_{12}H_9ON . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ *Aethenyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(-O-, -N=)\equiv C-CH_3$ sind. Die gleiche Substanz wird als ein in Alkali lösliches Nebenproduct der soeben beschriebenen Acetylverbindung erhalten.

Ch. W. Dabney (1) berichtete über eine *Isopikraminsäure*, welche Er ausgehend von *α-m-Mononitrosalicylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]})$ (2) erhielt. Zur Bereitung dieser letzteren nitrirte Er nach der Methode von Hübner (3) derart, daſs Er in ein Gemisch von 10 g rauchender Salpetersäure und 10 bis 12 g Eisessig unter Abkühlung auf etwa 6° allmählich 10 g Salicyläure eintrug. Später gieſst man in 250 ccm kalten Wassers. Zur Trennung von der gleichzeitig entstehenden isomeren β-Säure löste Er das Gemisch in einem groſsen Ueberschuſs von warmem Wasser und setzte die Lösung der Wintertemperatur aus; es scheidet sich hierbei die α-Säure (welche unterhalb 0° beträchtlich weniger in Wasser löslich ist als die β-Säure) ziemlich vollständig aus. Zur weiteren Scheidung resp. Reindarstellung bedient man sich der Baryumsalze, von denen dasjenige der β-Säure in Wasser am schwierigsten löslich ist. Das α-Salz krystallisirt aus der Mutterlauge in strohgelben Bündeln. Die hieraus bereitete freie α-m-Nitrosalicylsäure wurde sodann in *α-m-Monoamidosalicylsäure* mit Zinn und Salzsäure verwandelt, deren *chlorwasserstoffs. Salz* $C_6H_3(COOH, OH, NH_2) . HCl$ in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die sich leicht bräunen. Die freie Amidosäure ist

(1) Am. Chem. J. 5, 20. — (2) α-o-Hydroxy-m-nitrobenzoësäure, JB. f. 1877, 749. — (3) In der JB. f. 1879, 681 erwähnten Abhandlung.

ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht zu erhalten. Wird das salzs. Salz nach dem Trocknen und Pulvern zu gleichen Molekülen mit Benzoylchlorid auf 170 bis 180° erhitzt, so erhält man *α-Benzoylamidosalicylsäure* $C_6H_3(COOH, OH, NHCOC_6H_5)$, wenigstens der Hauptsache nach, während als Nebenproducte sich noch zwei nicht näher untersuchte Verbindungen bilden. Zur Reindarstellung des Benzoylderivats wird das Rohproduct unter Wasser bis zur Zersetzung des unveränderten Benzoylchlorids geknetet und danach die hierdurch resultirende Benzoësäure abgewaschen. In heifsem Wasser sind die neuen Verbindungen unlöslich; um sie von dem Rest Benzoësäure zu befreien, mufs man das Ganze in starker Essigsäure lösen, mit Wasser ausfällen, mit diesem waschen und mit einer warmen Lösung von Barythydrat behandeln. Die danach resultirende röthliche Lösung wird abfiltrirt, mit Kohlensäure gefällt, abermals abfiltrirt, verdampft und werden die resultirenden Baryumsalze wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das *Baryumsalz* ($+ 6 H_2O$) der Benzoylverbindung, welches gegenüber den Nebenproducten am schwerlöslichsten ist, rein. Dasselbe krystallisirt in grofsen warzenförmigen Aggregaten von kurzen weifsen Nadeln; durch Zersetzung desselben erhält man die *α-Benzoyl-m-amidosalicylsäure* und zwar vom Schmelzpunkt 252°, welche in Essigsäure leicht löslich ist, ohne indefs gut daraus zu krystallisiren; aus ihren Salzen fällt sie in Form eines weifsen, mikrokrystallinischen Pulvers nieder. Ihr *Calciumsalz* ist wasserfrei und zeigt wenig ausgebildete Nadeln. Behandelt man dieses Benzoylderivat mit Salpetersäure, so verliert der Körper die Carboxylgruppe unter Entstehung von *Benzoyl-p-amidodinitrophenol* (besser *Dinitrobenzoylamidophenol*) $C_6H_2(OH, (NO_2)_2, NHCOC_6H_5)$. Die Operation vollzieht sich zweckmäfsig derart, dafs α-Benzoyl-m-amidosalicylsäure in 20 bis 30 Thln. Eisessig aufgelöst, zu je 100 ccm der Lösung 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure (? auf wieviel g Substanz ?) hinzugefügt, das Gemisch auf circa 80° erwärmt und nach Eintreten einer schönen hellgelben Färbung sogleich in das Vierfachen seines Gewichts Wasser gegossen wurde. Selbst bei

dieser vorsichtigen Behandlung erhält man nur wenig Ausbeute. Aus Alkohol gereinigt erscheint die neue Verbindung in glänzenden gelben Tafeln, die oberhalb 150° gelbe Dämpfe entweichen lassen und danach bei 250° schmelzen. Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) kann mittelst Kaliumcarbonat bereitet werden; es ist in Wasser sehr leicht löslich und daher zweckmäfsig aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren; es bildet schöne hellrothe Nadeln mit Goldglanz. Das wasserfreie Salz ist dunkel siegelroth. Das *Baryumsalz* (+ 3 H_2O) läfst sich analog mittelst Baryumcarbonat bereiten; es zeigt hellrothe goldglänzende Nadeln. Das *Calciumsalz* (+ $4^1/_2$ H_2O) ist demselben ähnlich; das (dunkelrothe) *Bleisalz* scheint wasserfrei zu sein. Mit dem von Gäfsefeld (1) dargestellten m-Mononitrobenz-p-amido-nitrophenol ist das in Rede stehende Phenol isomer; diefs ergab sich aufser durch seine physikalischen Eigenschaften durch das Zersetzungsproduct mittelst Chlorwasserstoffsäure (bei 130°), welches sich als Benzoësäure herausstellte. Daneben entsteht freies *Di-o-nitro-p-amidophenol (Isopikraminsäure)* $C_6H_2[OH, (NO_2)_2NH_2]$ (2), das aus dem Filtrat von der Abscheidung der Benzoësäure durch Verdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Wasser zu erhalten war. Dasselbe erscheint in braungelben goldglänzenden feinen Nadeln, die in Alkohol leicht, in Benzol und Petroleumäther weniger löslich sind. Die Lösungen zeigen kirschrothe Farbe. Der Körper schmilzt bei 170°, aber anscheinend unter Zersetzung; er vereinigt sich nicht nur mit Alkalien, sondern auch wie es scheint mit Säuren. Das *Kaliumsalz* (mittetst Kaliumcarbonat) krystallisirt aus Alkohol in blauschwarzen wasserfreien Nadeln. Das Phenol selbst ist viel schwieriger löslich in Wasser als die ihm isomere *Pikraminsäure*; von letzterer lösen 100 g 0,14 g; von ersterem 100 g 0,082 g.

(1) JB. f. 1881, 531; siehe auch Haarhaus, JB. f. 1881, 534 (Pikraminbenzoat) sowie Stünkel, daselbst, 532 (Dinitro-o-benzamidophenol). — (2) Vgl. übrigens Stuckenberg, JB. f. 1877, 553.

F. A. Kalckhoff (1) hat aus *Amidophenolen* eine Reihe von harnstoffartigen Verbindungen beschrieben, worüber bereits berichtet wurde (2). Des Weiteren studirte Er ferner (3) das *o-Monoamidophenol*; dieses giebt als salzs. Salz mit Kaliumxanthogenat schon bei gewöhnlicher Temperatur das von Dünner (4) sowie Bendix (5) auf anderem Wege erhaltene *Oxyphenylsenföl*, welches nach Ihm bei 193° schmilzt. Mit Silbernitrat liefert es die *Silberverbindung* C_7H_4AgNOS. Aus diesem wie anderen Gründen schien dieses sogenannte Senföl keines zu sein, zumal es sich in Alkalien löste. Durch die Darstellung folgender Derivate wurde vielmehr seine Constitution als *Thiocarbimidophenol* $C_6H_4=(-N=, -O-)\equiv C(SH)$ ermittelt. Erhitzt man nämlich dasselbe mit Anilin bis zum Siedepunkte des letzteren, so entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und nach Beendigung der Reaction läfst sich aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether *Anilidocarbamidophenol* $C_6H_4(-N=, -O-)\equiv CNH(C_6H_5)$ ausziehen. Dieses erwies sich als unlöslich in Alkalien; es zeigt im Uebrigen weifse oder (meist) röthlich gefärbte lange, bei 173° schmelzende Nadeln, die sublimationsfähig sind und sich in Alkohol, Aether wie Eisessig leicht, in Wasser nicht lösen. Auch aus *o-Oxyphenylthioharnstoff* (6) bildet sich dieses Phenolderivat in gleicher Weise. — In analoger Art entsteht *Methylanilidocarbamidophenol* $C_6H_4(-N=, -O-)\equiv C-N(C_6H_5, CH_3)$ mittelst Methylanilin und zwar als farbloses, intensiv blau fluorescirendes, syrupöses Liquidum, das oberhalb 360° destillirt. — *Acetthiocarbamidophenol* $C_6H_4(-N=, -O-)\equiv C-S(C_2H_3O)$ läfst sich aus dem Thiocarbamidophenol mittelst Essigsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen bis zur vollständigen Lösung und spätere Digestion im Wasserbade gewinnen. Man erhält beim Erkalten der Masse grofse durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 120°, die in Alkalien wie in Wasser unlöslich sind, dagegen aus Alkohol oder Eisessig umkrystallirt werden

(1) Ber. 1883, 374. — (2) Dieser JB. S. 492. — (3) Ber. 1883, 1825. — (4) JB. f. 1876, 762. — (5) JB. f. 1878, 552. — (6) Orthooxyphenylsulfoharnstoff, daselbst.

können. Benzoylchlorid gab nicht dem Essigsäureanhydrid analog ein Benzoylderivat, sondern in diesem Falle trat Abspaltung von Kohlenstoff und Schwefel ein, wonach zwei Körper: *o-Benzamidobenzoylphenol* (1) und *Benzenylamidophenol (Phenylcarbamidophenol)* (2) sich bildeten. Jenem, für den Stünkel (2) den Schmelzpunkt 176° beobachtet hatte, giebt Er den Schmelzpunkt 182°. — *o-Oxycarbamidophenol* $C_6H_4=(-N=, -O-)\equiv C(OH)$ hält Er mit dem von Groenvik (3) aus Chlorkohlensäureäther und o-Amidophenol entstehendem Product *(Oxycarbanil ?)* identisch; nach Ihm schmilzt es bei 137° und sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Acetylderivat* (durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bereitet) krystallisirt gleichfalls in Blättchen, die in Wasser und Alkalien nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind. — *o-Oxythiocarbanilid (o-Oxyphenylphenylthioharnstoff)* $CS(NHC_6H_4OH, NHC_6H_5)$ ist fast analog dem Paraderivat (4) nur mit dem Unterschiede zu gewinnen, dafs man zur Reaction etwas weniger als die berechnete Menge Senföl nimmt und bei gewöhnlicher Temperatur reagirt, so lange bis der Geruch des letzteren verschwunden ist. Später giefst man in Wasser, setzt Alkali hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die ausgefallene Substanz ist aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach sie weifse perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 146° zeigt. Auf dem Filter blieb ein Nebenproduct: *Anilidocarbamidophenol* (siehe oben). Letzteres liefs sich auch durch Erhitzen für sich sowie Behandeln mit Quecksilberoxyd aus obigem Harnstoff erhalten. Auch weitere Harnstoffderivate des *p-Amidophenols* beschrieb Derselbe (5). *Di-p-oxyphenylthioharnstoff* $CS(NH-C_6H_4-OH)_2$ entsteht durch Digestion von p-Amidophenol mit Schwefelkohlenstoff; er krystallisirt aus Wasser in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 222° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen und in

(1) Stünkel (nicht Morse und Güfsefeld, wie im Original citirt), JB. f. 1881, 582: o-Benzamidophenolbenzoat, wo die dort stehende Formel in $C_6H_4(OCOC_6H_5)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[2]}$ umzuwandeln ist. — (2) Stünkel, daselbst. — (3) JB. f. 1876, 747 f. — (4) Dieser JB. S. 492. — (5) Vgl. daselbst.

Alkalien wie Alkohol sehr leicht löslich sind. Durch Quecksilberoxyd wird er leicht entschwefelt; kocht man ihn mit Essigsäureanhydrid, so geht er in *p-Acetoxyphenylsenföl* $C_7H_9NO_2S$ über, welches letztere aus dem erkalteten Rohproduct durch Hinzufügen von $1^1/_2$ bis 2 Vol. Wasser sowie Umkrystallisiren des ausfallenden, allmählich erstarrenden Oels aus Alkohol rein zu erhalten ist. In diesem Zustande bildet es weiſse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 36°, die in Wasser und Alkalien nicht, in anderen Mitteln löslich sind sowie beim Zusammenreiben mit Anilin in *p-Acetoxythiocarbanilid* $CS(NHC_6H_5, NH C_6H_4-OC_2H_3O)$ übergehen. Dieses ist geschmacklos, schmilzt bei 137° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Senföl. Bringt man p-Acetoxyphenylsenföl mit m-Brom-p-toluidin zusammen, so erhält man *p-Acetoxyphenyl-m-brom-p-tolylthioharnstoff* $CS(NHC_6H_3BrCH_3, NHC_6H_4OC_2H_3O)$, eine aus Eisessig in weiſsen Prismen krystallisirende, bei 156° schmelzende Verbindung, die wie ersteres in Wasser und Alkalien unlöslich ist; durch Uebergieſsen mit alkoholischen Ammoniak verwandelt sich das Senföl in p-Oxyphenylthioharnstoff (1); bei seiner Bereitung fand sich in der Mutterlauge *p-Acetamidoacetylphenol* (2). — m-Amidophenol scheint ähnliche, den obigen analoge Harnstoffderivate nicht zu bilden, wenigstens nicht auf gleiche Art.

W. Böttcher (3) hat die Reaction, wonach sich bei der Reduction von o-Nitrophenolbenzoat *Anhydrobenzamidophenol* (4) bildet, näher untersucht und gefunden, daſs die Entstehung dieses Körpers auf einer Umlagerung des anfangs wirklich entstehenden *o-Benzoylamidophenols* (5) basirt. Die zunächst auftretende Zinnverbindung ist diejenige des letzteren, nicht die der Anhydroverbindung. Dieſs lieſs sich derart erweisen, daſs die Zinnverbindung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern in alkoholischer Lösung bei Siedehitze rasch in gröſseren Mengen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Bei einem solchen Ver-

(1) Dieser JB. S. 492. — (2) Diacetyl-p-amidophenol, JB. f. 1876, 700. — (3) Ber. 1883, 629. — (4) Stünkel, JB. f. 1881, 532. — (5) Daselbst (o-Benzamidophenol).

fahren erhält man Benzoylamidophenol. Auch aus einem Gemisch von diesem mit der Anhydroverbindung läfst das Phenol sich und zwar durch Digestion der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bereiten, während die Anhydrobase daraus durch Destillation entsteht. — In der Absicht ferner, Anhydrobasen aus den Alkyläthern der o-Nitrosophenole darzustellen, bereitete Derselbe den *Benzyläther* des *α-Nitroso-β-naphtols* (1) dadurch, dafs Er das in Alkohol suspendirte Kaliumsalz des letzteren mit der berechneten Menge Benzylchlorid auf dem Wasserbade zusammenbrachte. Aus dem Rohproduct entfernt man das überschüssige Benzylchlorid und zieht die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther aus. Der auskrystallisirende *α-Nitroso-β-naphtol-Benzyläther* $C_{10}H_6(NO, OCH_2C_6H_5)$ zeigt hellgelbe, wahrscheinlich monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 89°.

K. Haushofer (2) hat das *schwefels. Diamidophenol* gemessen. Es ist monoklin; $a:b:c = 1{,}2219:1:1{,}1242$; $\beta = 70^{\circ}20'$. Es bildet dick tafelförmige, sehr unsymmetrisch entwickelte Krystalle der Combination: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $P(11\bar{1})$, $P\infty(10\bar{1})$, $2P\infty(20\bar{1})$, die schwärzlich violett, lebhaft glänzend und luftbeständig sind. Gemessene Winkel: $(001):(\bar{1}01) = 51^{\circ}27'$, $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 87^{\circ}24'$, $(001):(110) = 77^{\circ}58'$.

E. Bamberger (3) liefs in der Absicht, das *Triamidophenol* höher zu nitriren resp. zu amidiren, Salpetersäure auf dessen *Acetylverbindung* einwirken. Diese $C_6H_2(NHC_2H_3O)_3OH$ läfst sich durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem mit gleichen Thln. entwässerten Natriumacetats versetzten salzs. Triamidophenol gewinnen. Man kocht die Masse, bis sie lehmbraun geworden, verdunstet danach den Ueberschufs von Anhydrid unter wiederholtem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade, fügt kaltes Wasser hinzu, welches salzs. und essigs. Natrium auszieht und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. Der neue Körper krystallisirt aus diesem in weifsen Blätt-

(1) JB. f. 1877, 579 (Stenhouse und Groves). — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 397. — (3) Ber. 1883, 2400.

chen, die auch in heifsem Alkohol leicht, sehr leicht ferner in Eisessig sich lösen, sowie bei 263° unter Zersetzung schmelzen. Trägt man dieses Acetylderivat in kleinen Antheilen in rothe rauchende Salpetersäure bei 0° ein, so erhält man eigenthümlicher Weise statt eines Nitroderivats ein Chinon : *Tetraacetamidodioxyphenylchinon* $C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, OH, O-]=[-O, OH, (NHC_2H_3O)_2, H]C_6$. Aus dem Rohproduct wird dieser Körper durch Aufgiefsen auf Eis und Umkrystallisiren der ausfallenden rothbraunen Flocken nach dem Waschen und Trocknen aus Eisessig erhalten. Es bildet glänzende goldgelbe Flocken vom Schmelzpunkt 268°, die in Alkohol und Wasser schwierig löslich sind und von Schwefelsäure mit violettrother Farbe aufgenommen werden. Das gleiche Product entsteht auch aus der obigen Acetylverbindung mittelst Chromsäure in Eisessig; durch Zinn und Salzsäure, schweflige Säure oder (am besten) Schwefelwasserstoff geht es in das Hydrochinon : *Tetraacetamidodioxyphenylhydrochinon* $C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, (OH)_2]-C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, (OH)_2]$ über. Zur Darstellung suspendirt man das Chinon in Wasser und leitet durch die auf 100° erhitzte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis statt der rothgelben Krystalle weifse Flocken erscheinen. Diese werden vom gleichzeitig ausgefallenen Schwefel durch Alkohol getrennt, wonach man weifse wawellitartig angeordnete Nadeln des Hydrochinons erhält, die sich an der Luft leicht zu dem entsprechenden Chinon oxydiren. Ohne Zerstörung der Substanz lassen sich weder beim Chinon noch beim Hydrochinon die Acetylgruppen eliminiren.

G. Pellizzari (1) befafste sich mit der Darstellung von *Benzyläthern* der *Dioxyphenole*. — *Mono-* und *Dibenzylhydrochinon* entstehen zu gleicher Zeit durch Einwirkung von gleichen Mol. Hydrochinon (nach dem Auflösen in wenig Alkohol) und Benzylbromid in Gegenwart einer genügenden Menge alkoholischer Kalilauge; in der Wärme vollzieht sich die Reaction sehr rasch. Das Monoderivat, welches wie das Diderivat durch Alkohol aus der Masse auszuziehen ist, ist mit dem von Schiff

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 501.

weiter unten (1) zu beschreibenden Körper identisch (Schmelzpunkt 122°); das Dibenzylhydrochinon (besser *Hydrochinon-Dibenzyläther*) $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ ist sehr viel weniger in Alkohol als ersteres löslich, setzt sich daraus in Tafeln vom Schmelzpunkt 130° ab und ist in Benzol, Aether sowie Chloroform leicht löslich. Aus dem Monobenzylhydrochinon entsteht *Benzyldinitrohydrochinon* (besser *Dinitrohydrochinon-Benzyläther*) $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH]$ durch Eintragen in Pulverform in concentrirte Salpetersäure; letzteres läfst sich mittelst Alkohol in goldglänzenden Tafeln erhalten, die auch in kochendem Wasser sich lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 137°. Leitet man über dieses Dinitroproduct einen Strom von trocknem Ammoniak bis zur Sättigung, so verwandelt es sich (durch Rosenroth) in eine ziegelrothe Masse, eine *Molekülverbindung* der Formel $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH] . 2 NH_3$, welche durch Einwirkung von Luft die Hälfte ihres Ammoniaks verliert und in ein rosenrothes Product: $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH] . NH_3$ übergeht. Letzteres ist an der Luft beständig; es läfst sich auch ohne Veränderung umkrystallisiren. — *Dibenzylnitrohydrochinon* (besser *Mononitrohydrochinon-Dibenzyläther*) $C_6H_3[NO_2, (OC_7H_7)_2]$ bildet sich aus dem Dibenzylhydrochinon, gleichfalls durch Eintragen in starke Salpetersäure unter gelinder Erwärmung; aus Alkohol krystallisirt es in gelben langen, bei 83° schmelzenden Nadeln. — In ganz analoger Weise wie das Dibenzylhydrochinon kann man auch *Dibenzylresorcin* $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ gewinnen. Es ist aus dem Rohproduct durch Wasser auszufällen und später aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach es in kleinen glänzenden Tafeln erscheint vom Schmelzpunkt 79°. Mit diesem entsteht zu gleicher Zeit *Monobenzylresorcin* $C_6H_4(OC_7H_7, OH)$, welches in der Mutterlauge von der Krystallisation des ersteren zu suchen ist. Diese Substanz läfst sich übrigens nicht gut reinigen; sie scheidet sich durch Verdampfen der Lauge in einem amorphen Zustande ab und kann aus sämmtlichen üblichen Lösungsmitteln nicht in Krystallen erhalten werden. Am besten gelingt ihre Reinigung

(1) Dieser JB. : Glycoside.

noch durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge resp. Fällen aus dieser; aber auch danach zeigt sie stets eine braune, halbfeste Masse, welche schon der Analyse nach nicht als rein anzusehen ist. Wenigstens in einem festen, wenn auch immer noch nicht ganz reinen Zustande gewinnt man dieses Benzylresorcin, wenn man die Componenten (zu gleichen Mol.) nicht in alkoholischer, sondern wässeriger Lösung (während mehrerer Tage) reagiren läfst. Das danach auf dem Boden des Gefäfses sich befindende halbflüssige Magma giebt beim Umkrystallisiren viel Dibenzylresorcin, während die obenstehende alkalische Flüssigkeit beim Ausfällen Monobenzylresorcin liefert. Auch in diesem Falle war das letztere nicht zum Krystallisiren zu bringen. — *Dibenzylbrenzcatechin* $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ endlich läfst sich gleichfalls analog den oben beschriebenen Isomeren darstellen. Nach dem Ausfällen mit Wasser behandelt man es mit Kalilauge und krystallisirt das darin nicht Gelöste aus Alkohol um, wonach gelbliche, bei 61° schmelzende Nadeln dieser Verbindung ausfallen. Dieselbe liefert ein Nitroproduct in gelben opaken Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. In der Mutterlauge der Dibenzylverbindung scheint sich auch ein Monobenzylbrenzcatechin vorzufinden.

J. Herzig (1) studirte die Einwirkung von salpetriger Säure auf *Guajacol* und zwar leitete Er dazu durch je 10 g des letzteren, die in 100 bis 130 ccm Aether gelöst sowie mit Eis gekühlt waren, einen ziemlich starken Strom des Gases. Nach ungefähr drei Stunden, während welcher eine reichliche Abscheidung von Krystallen stattgefunden und wonach das vorgeschlagene Barytwasser eine deutliche Entbindung von Kohlensäure anzeigt, ist die Operation beendigt. Der krystallinisch abgeschiedene Körper erwies sich als *Dinitroguajacol*, während die ätherische Lösung Carboxytartronsäure enthielt. Jenes, $C_6H_2[OH, OCH_3, (NO_2)_2]$, schüttelt man zur Reinigung vom Aether wiederholt mit Wasser aus und krystallisirt es später aus Alkohol um, aus welchem es sich in goldglänzenden flachen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln abscheidet. Durch Re-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 979.

duction mit Zinn und Salzsäure geht dieses Dinitroguajacol unter freiwilligem Erwärmen in das *Zinnsalz* von *Diamidoguajacol* $C_6H_2[OH, OCH_3, (NH_2)_2] . 2 HCl . SnCl_2 . H_2O$ über. Dieses (silberglänzende Nadeln) ist mit concentrirter Salzsäure zu waschen; es gelang nicht, die Base selbst oder auch nur ihr salzs. Salz im greifbaren Zustande zu erhalten, da diese sich unter Rothfärbung rasch an der Luft oxydiren. Versetzt man die Lösung des aus dem Zinnsalz bereiteten salzs. Salzes mit Brom, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag: *Hexabromaceton* (1) ab. — Die *Carboxytartronsäure* (2) liefs sich aus der obigen ätherischen Lösung durch Wasser ausschütteln und aus der wässerigen Flüssigkeit durch eiskalte Sodalösung als Natriumsalz abscheiden.

A. Fevre (3) erhielt *Mononitrosoresorcin* zunächst als Natriumsalz durch Einwirkung in der Kälte gleicher Moleküle Amylnitrit und Monoresorcinnatrium auf einander. Das freie Nitrosoderivat krystallisirt aus schwachem Alkohol in goldgelben Nadeln der Formel $C_6H_3[NO, (OH)_2] . H_2O$, die bei 112° sich bräunen und gegen 148° ohne Schmelzen sich völlig zersetzen. Eisensalze und Eisenfeile rufen in seiner Lösung eine tief grüne Färbung hervor; Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es ohne Veränderung; Salpetersäure bildet Trinitroresorcin. Behandelt man das Mononitrosoresorcin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man *p-Monoamidoresorcin* (4); leitet man in seine ätherische Lösung salpetrige Dämpfe ein, so entsteht das *Dinitroresorcin* von Benedikt und v. Hübl (5); durch Bromwasser bildet sich daraus *Dibrommononitrosoresorcin* $C_6H[Br_2, NO, (OH)_2] . 2 H_2O$, welches letztere aus schwachem Alkohol in grofsen gelben, sehr glänzenden Nadeln auskrystallisirt. Dieselben zersetzen sich bei 138° ohne zu schmelzen; sie sind in Alkohol und Aceton sehr leicht, weniger in Aether, Essigsäure und kaltem Wasser löslich; durch alkoholisches Kali werden

(1) JB. f. 1877, 557. — (2) JB. f. 1879, 683; siehe auch JB. f. 1881, 720. — (3) Compt. rend. **96**, 790; Bull. soc. chim. [2] **39**, 585. — (4) Weselsky, JB. f. 1872, 643. — (5) JB. f. 1881, 551.

sie nicht zersetzt. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf dieses Dibromderivat tritt Bromwasserstoff aus, unter Entstehung von *Monobromdinitroresorcin* $C_6H[Br, (NO_2)_2, (OH)_2]$, welches letztere von einem direct aus Dinitroresorcin (1) erhaltenen Körper der gleichen Zusammensetzung (2) sich verschieden erwies. Dasselbe fällt aus Alkohol in orangegelben Nadeln aus, die bei 193° schmelzen, in letzterem schwer sowie in Aceton leicht löslich sind. Das *Acetylderivat* zeigt gelbe durchscheinende, bei 135° schmelzende Prismen. — Mit Resorcin und Schwefelsäure bildet das *Mononitrosoresorcin Diazoresorufin* (3), folgender Gleichung gemäfs : $4 C_6H_3[NO, (OH)_2] + 2 C_6H_4(OH)_2 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 7 H_2O$; mit anderen Phenolen giebt es ähnliche Verbindungen, mit aromatischen Aminen Farbstoffe. Bringt man es mit essigs. Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man ein aus Chloroform krystallisirendes Product : kleine glänzende stahlblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 238 bis 239° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Dieselben lösen sich weder in Alkalien noch verdünnten Säuren; in concentrirten Säuren scheinen sie ohne Veränderung löslich zu sein.

Das von Benedikt und v. Hübl (4) auf anderem Wege gewonnene *Dinitroresorcin* erhielt F. W. G. Typke (5) mittelst *Diacetylresorcin*. Zur Darstellung des letzteren tropfte Er 90 g Acetylchlorid auf 50 g Resorcin am Rückflufskühler, erwärmte später das Ganze gelinde und fractionirte. Den Siedepunkt des Körpers fand Er zu 278° und beschrieb Er ihn im Uebrigen als eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in einer Mischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Trägt man dieselbe in das vier- bis fünffache Volum rauchender Salpetersäure ein und giefst später auf Eis, so scheidet sich das Dinitroacetylresorcin aus, welches letztere (nach Entfernung des unveränderten Diacetylresorcins durch siedenden Alkohol) durch halbstündiges Kochen mit 30procentiger Salzsäure am

(1) JB. f. 1881, 551. — (2) Dieser JB. : Typke S. 918. — (3) JB. f. 1871, 724. — (4) JB. f. 1881, 551; siehe auch Ber. 1883, 667 (Benedikt). — (5) Ber. 1883, 551.

Rückflusskühler zu verseifen ist. Man mufs es danach anfangs aus heifsem Wasser, später Essigäther umkrystallisiren. Den Schmelzpunkt der Verbindung fand Er zu 212,5°. Aufser den bereits bekannten (1) Salzen wurde auch das *Silbersalz* $C_6H_2(NO_2)_2(OAg)_2$ als scharlachrother, später in rothbraune Nadeln übergehender Niederschlag erhalten; ferner das *saure Baryumsalz* $[C_6H_2(NO_2)_2OH, O-]_2Ba$ auf die Art, dafs man zunächst frisch gefälltes Baryumcarbonat mit Wasser zum Sieden erhitzt und danach Dinitroresorcin einträgt. Dieses Salz zeigt goldgelbe Nadeln, die sich bei 140° zersetzen. — *Monobromdinitroresorcin* $C_6H[Br, (NO_2)_2, (OH)_2]$, aus Dinitroresorcin in Eisessig durch kurzes Kochen mit Brom im Ueberschufs dargestellt, scheidet sich in schwefelgelben, aus verdünntem Eisessig umzukrystallisirenden, bei 192,5° schmelzenden Nadeln aus. — *Chlorwasserstoffs. Diamidoresorcin* $C_6H_2[(OH)_2(NH_2)_2]$. 2 HCl entsteht in üblicher Weise mittelst Zinn und Salzsäure aus dem Dinitroproduct und zwar in Form glasglänzender platter Nadeln, die luftbeständig sind und mit Eisenchloridlösung oder Kaliumdichromat eine fuchsinrothe Färbung geben. Diese wird durch ein Oxydationsproduct bedingt, welches letztere zweckmäfsig auf die Art zu bereiten ist, dafs man das salzs. Amidoderivat in Wasser aufnimmt, Ammoniak hinzubringt und durch das Ganze einen Luftstrom leitet. Es scheiden sich kleine kupferrothe glänzende Flitterchen aus, welche mit Wasser zu waschen und bei 100° zu trocknen sind. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln nicht, in verdünnter Salz- wie Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe löslich. Der Körper scheint *Diimidoresorcin* $C_6H_2[(OH)_2, (NH)_2]$ zu sein; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er das Diamidoproduct zurück. — Zu gleichen Resultaten gelangten auf gleichem Wege auch C. Schiaparelli und M. Abelli (2).

A. Calm (3) untersuchte die Einwirkung von *Anilin auf Resorcin* und *Hydrochinon*. — *m-Oxydiphenylamin* $N(H, C_6H_5,$

(1) JB. f. 1881, 551; siehe auch Ber. 1883, 667 (Benedikt). — (2) Ber. 1883, 872. — (3) Ber. 1883, 2786 bis 2814.

C_6H_4OH) gewinnt man durch Erhitzen von Resorcin (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) und Chlorcalcium (2 Mol.) im Rohr während acht Stunden auf 270 bis 280°. Zur Reinigung läſst sich das Rohproduct entweder mit concentrirter Salzsäure wiederholt ausziehen und der Auszug nach dem vorsichtigen Neutralisiren durch Natriumcarbonat mit essigs. Natrium fällen, oder direct mit überhitztem (auf 300°) Wasserdampf destilliren. Bei der letzteren Operation erscheint in der Vorlage zunächst unverändertes Anilin, sodann folgen Blättchen des neuen Körpers, welche durch Digestion mit verdünnter Salzsäure und danach Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser völlig rein erhalten werden (Ausbeute 83 Proc.). Dieses Oxydiphenylamin bildet weiſse perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81,5 bis 82° und constantem Siedepunkt gegen 340°, die durch Destillation mit Zinkstaub sich in *Diphenylamin* verwandeln. Das *Sulfat* $(C_{12}H_{11}NO)_2 . H_2SO_4$ (glänzende Nadeln) läſst sich mittelst verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen, das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{12}H_{11}NO . HCl$ (kleine weiſse Nadeln) durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des Oxydiphenylamins gewinnen; letzteres Salz ist leicht zersetzlich. Auch *Metallsalze* wurden von dem Oxydiphenylamin bereitet, genauer untersucht aber nur die *Baryumverbindung* $Ba(C_{12}H_{10}NO)_2 . 5 H_2O$, die durch Auflösen von m-Oxydiphenylamin in wenig Alkohol, Versetzen mit Ammoniak, Verdünnen mit heiſsem Wasser und Aufkochen mit Chlorbaryumlösung darzustellen war. Aus heiſsem Wasser setzt sie sich in weiſsen glänzenden Blättern ab. — Die Einwirkung des *Resorcins* auf *Anilin* vollzieht sich auch ohne Zusatz von Chlorcalcium; auch bei einer derartigen Operation erhält man (bei 280 bis 310°) ziemlich glatt das obige m-Oxydiphenylamin. Erhitzt man Resorcin (2 Mol.) mit Anilin (8 Mol.) bei Gegenwart von Chlorzink (1 Mol.), sowie Chlorcalcium (6 bis 8 Mol.), zweckmäſsig auf 210° während 30 bis 40 Stunden, so erhält man *Diphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$. Aus dem Röhreninhalt wird dasselbe auf die Weise abgeschieden, daſs man ihn zunächst mit mäſsig verdünnter Salzsäure am Rückfluſskühler kocht, das harzartige Ungelöste

mit Natronlauge längere Zeit erhitzt und den nunmehr grünlichbraunen Rückstand wiederholt und nach einander aus Alkohol unter Hinzufügung von Kohle umkrystallisirt, sowie mit Benzol auszieht und aus dieser Lösung mit Ligroïn fällt. Die neue Verbindung stellt farblose verflachte Nadeln vor vom Schmelzpunkt 95°, die in Wasser, verdünnten Säuren wie Alkalien unlöslich sind. Versetzt man ihre (farblose) Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure, so erhält man eine gelblichgrüne, später blauviolette Färbung, welche letztere auch mittelst anderer Oxydationsmittel aus jener entsteht. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_6H_4(NH-C_6H_5 . HCl)_2$ bereitet man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Amins. Es bildet eine wenig krystallinische, leicht zersetzliche Masse. *Diacetyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_2H_3O)C_6H_5]_2$ stellt man mittelst überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 130 bis 140° dar; das erhaltene Oel wird mit warmer Sodalösung behandelt, danach mit vielem kaltem Wasser vermischt und die abgeschiedene, schwach gelblich gefärbte, körnig krystallinische Substanz aus Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt, wonach sie weiſs erscheint. Auch mittelst Acetylchlorid in Benzollösung entsteht dieselbe; sie schmilzt bei 163°, in Wasser und Ligroïn ist sie wenig, in anderen Mitteln leichter löslich. *Dibenzoyldiphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5O)C_6H_5]_2$ ist in analoger Weise mittelst Benzoylchlorid für sich bei 140 bis 150° zu gewinnen. Das Rohproduct ist krystallinisch; nach dem Ausziehen mit Soda in der Wärme ist der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol (3 Thln.) und Ligroïn (1 Thl.) umzukrystallisiren. Die Verbindung zeigt weiſse Blätter vom Schmelzpunkt 184°; sie löst sich auch in Alkohol und Aether. *Dinitrosodiphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5, NO)]_2$ läſst sich aus einer alkoholischen Lösung von Diphenyl-m-phenylendiamin durch Hinzufügen von Salzsäure (2 Mol.) und später allmählich Kaliumnitrit (etwas mehr als 2 Mol.) darstellen. Man operirt so lange, bis man durch kirschroth eine hellrothe Lösung erhält, welche beim Stehen über Nacht gelbe Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol zu reinigen sind. Danach schmelzen sie bei

102°, in Ligroïn sind sie kaum löslich; am besten krystallisiren sie aus einem Gemisch von Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit violettblauer Farbe auf. — Erhitzt man analog dem Resorcin *Hydrochinon* (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) entweder für sich oder unter Zusatz von Chlorcalcium (2 Mol.) während 8 bis 10 Stunden auf 250 bis 260°, so erhält man *p-Oxydiphenylamin* $N(H, C_6H_5, C_6H_4OH)$. Die Reinigung des Rohproducts erfolgt genau in der für das obige Isomere angegebenen Art. Man gewinnt Blättchen vom Schmelzpunkt 70° und Siedepunkt 330° (Ausbeute 83 bis 95 Proc.). Dieselben lassen sich entsprechend dem Isomeren mit Zinkstaub zu Diphenylamin reduciren. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{12}H_{11}NO.HCl$ (weiſse oder grünlichweiſse Nadeln) entsteht mittelst des Gases aus der Benzollösung der Base. Auch *Diphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ kann man ganz analog dem obigen m-Derivat aus Hydrochinon erhalten resp. reinigen; dasselbe bildet weiſse Blättchen vom Schmelzpunkt 152°, die sehr wenig in Ligroïn, in Alkohol leichter, in anderen Mitteln leicht löslich sind. Die (farblose) Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure oder Natriumnitrit kirschroth bis fuchsinfarben. Das *chlorwasserstoffs. Salz* (wie das obige bereitet) $C_{18}H_{16}N_2.2HCl$ zeigt feine weiſse Nadeln. *Diacetyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_2H_3O)C_6H_5]_2$ stellt man mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130° dar; die Reinigung geschieht wie oben für das Isomere angegeben. Es stellt kleine derbe Tafeln oder kurze Prismen vor vom Schmelzpunkt 191,7°. *Dibenzoyldiphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_7H_5O)C_6H_5]_2$ ist ganz analog dem Isomeren bei 180° zu erhalten sowie derart umzukrystallisiren, daſs man in Benzol löst, Ligroïn bis zur Trübung hinzufügt und filtrirt, welche Operation man mehrfach wiederholt. Es scheiden sich weiſse Nadeln aus vom Schmelzpunkt 218,5°. *Dinitrosodiphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5, NO)]_2$ entsteht mittelst Natriumnitrit (2 Mol.) in sehr concentrirter wässeriger Lösung aus Diphenyl-p-phenylendiamin in kalt gesättigter Eisessiglösung und zwar in goldgelben glänzenden Krystallblättchen, die aus dem Rohproduct ausfallen.

Dieselben können zur Reinigung mit etwas Eisessig und sodann Alkohol gewaschen werden; durch Kochen mit letzterem scheinen sie sich zu zersetzen, mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich kirschroth bis fuchsinfarben. — Endlich konnte, wenn auch nicht glatt, *p-Ditolyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4(NH C_6H_4CH_3)_2$ aus p-Oxydiphenylamin (2 Mol.), *p-Toluidin* (4 Mol.), Chlorcalcium (8 Mol.) und Chlorzink (1 Mol.) durch Erhitzen während 10 Stunden auf 210° gewonnen werden. Das Rohproduct wird in kochendem Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt, mit Lauge gekocht, sodann aus Benzol und später aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Neben Blättchen des neuen Körpers vom Schmelzpunkt 182° scheiden sich auch (wesentlich aus der Mutterlauge) körnige Krystalle, die sich als das oben beschriebene Diphenyl-p-phenylendiamin erwiesen. Die Blättchen (p-Ditolyl-p-phenylendiamin) lösen sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, geben aber danach mit Salpetersäure oder Nitrit eine schön blaue Färbung.

F. Pfaff (1) erhielt aus dem von Ihm (2) dargestellten *Mononitroxylenol* ein neues Homologes des *Resorcins : Dioxyxylol (Xylorcin)*. Zur Charakterisirung des Mononitroxylenols bildete Er zunächst auf die Weise den *Methyläther* $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, OCH_3]$, daſs Er es in Methylalkohol auflöste, dazu methylalkoholisches Kali (1 Mol.) hinzufügte und mit überschüssigem Jodmethyl einen halben Tag hindurch am Rückfluſskühler kochte. Der Körper krystallisirt aus Aether in zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 56 bis 57°. Auch das *Kaliumsalz* wurde und zwar in rothen Krystallen der Formel $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, OK] . 2 H_2O$ erhalten, die in Alkohol leicht löslich waren. Reducirt man Nitroxylenol mit Zinn und Salzsäure und entfernt später das Zinn durch Schwefelwasserstoff, so gewinnt man beim Eindampfen *chlorwasserstoffs. Monoamidoxylenol* $C_6H_2[(CH_3)_2, NH_2, OH] . HCl$ in Form hellglänzender, in den üblichen Mitteln leicht löslicher Blättchen. Das freie *Monoamidoxylenol* entsteht aus dem salzs. Salz durch saures kohlens. Kalium

(1) Ber. 1883, 1135. — (2) Dieser JB. S. 903.

(1 Mol.) in wässeriger Lösung. Man zieht nach der Operation mit Aether aus und krystallisirt aus diesem um. In demselben wie Alkohol ist es leicht löslich; es schmilzt bei 161°. Durch Behandeln des salzs. Salzes (4 g) in schwefels. Lösung, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz, mit der berechneten Menge von aufgelöstem Natriumnitrit, Verdünnen auf 1 Liter und Kochen der Massen während $2^1/_2$ Stunden am Rückflufskühler bildet man das erwähnte *Dioxyxylol (Xylorcin)* $C_6H_2[(OH)_2, (CH_3)_2]$, welches mit Aether dem Rohproduct zu entziehen sowie später zu sublimiren ist. Es zeigt danach entweder mikroskopische Kryställchen, oder achteckige gestreifte dunkle, aber durchsichtige Tafeln, die zwischen 124,5 und 125° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der *Diacetyläther* $C_6H_2[(CH_3)_2, (OC_2H_3O)_2]$ entsteht daraus durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid während mehrerer Stunden am Rückflufskühler; er siedet zwischen 285 und 287° und erstarrt über Schwefelsäure zu grofsen hellgelben, aus Alkohol umkrystallisirbaren Prismen vom Schmelzpunkt 45°. Mit Schwefelsäure allein sowie unter Zusatz von Phtalsäureanhydrid giebt Xylorcin eine fluorescirende Verbindung. — Im Anschlufs hieran theilte Derselbe mit, dafs das Reductionsproduct von *Monobrom-m-nitrophenol-Methyläther* (Bromnitroanisol) (1) wirklich *m-Anisidin (m-Monoamidophenol-Methyläther)* sei. Siedepunkt 243° (corrigirt = 251°).

L. Barth und J. Schreder (2) haben in Fortsetzung Ihrer (3) früheren Versuche über die Einwirkung von schmelzendem Natron auf Phenole diejenige auf *Hydrochinon* ausgeführt. Man schmilzt dazu letzteres (30 g) mit der 8- bis 10-fachen Menge Natron und ein wenig Wasser. Sobald dieses verdampft ist, steigert man die Temperatur erheblich, bis, nach Eintreten von starkem Schäumen sowie Wasserstoffentbindung, diese schwächer geworden. Hiernach erhitzt man wieder mäfsig, bis kein Wasserstoff mehr entweicht, der Schaum einsinkt und

(1) Dieser JB. S. 902. — (2) Monatsh. Chem. 5, 176; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 505. — (3) JB. f. 1879, 508 f.; f. 1882, 697.

die Masse durch Gelb chokoladenfarben sich zeigt. Bei der angegebenen Menge dauert dieser Procefs 20 bis 25 Minuten. Man löst danach in Säure, filtrirt, schüttelt 10- bis 15mal mit Aether aus, nimmt nach dem Verdunsten des letzteren den bräunlichen Syrup in Wasser auf, filtrirt und fällt fractionirt mit essigs. Blei. Es werden danach nur die späteren graulichgelben Fällungen verarbeitet, welche zu zersetzen, mit Aether wie oben auszuschütteln und von Neuem nach dem Verdampfen u. s. w. mit Bleiacetat zu fällen sind, und werden die gesammten Operationen in der gleichen Art nochmals wiederholt. Endlich erhält man aus den ätherischen Rückständen (welche stets beim Behandeln mit Wasser ein weifses, rasch blau werdendes Pulver hinterlassen) nach wochenlangem Stehen breiige Krystallmassen, deren Mutterlaugen statt mit Bleiacetat mit Bleiessig zur Aufarbeitung niedergeschlagen und danach wie oben weiter verarbeitet (zweite Fällung wieder mit Bleiacetat) werden können. Den Krystallbrei saugt man nunmehr ab, wäscht ihn mit Wasser oder Amylalkohol, bis die Substanz nahezu farblos geworden, und trocknet diese, vor Licht geschützt, an der Luft oder über Schwefelsäure. Die so dargestellte Verbindung ist (nicht ganz reines) *Oxyhydrochinon* : ein isomeres *Trioxybenzol* $C_6H_3(OH)_3$. Aus Aether, in welchem sie wie in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, läfst sie sich, freilich unter grofsem Verlust, umkrystallisiren, wonach sich mikroskopische Täfelchen oder Blättchen bildet. Diese schmelzen gegen 133°, ihre Lösung zersetzt sich rasch (selbst im Vacuum über Schwefelsäure) unter Abscheidung brauner Flocken; mit Eisenchlorid entsteht darin eine bräunlichgrüne, durch Soda in Roth bis Blau übergehende Färbung. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird daraus Hydrochinon zurückgebildet; hiernach halten Sie das Oxyhydrochinon für ein 1, 2, 4 Derivat.

C. Vincent (1) macht darauf aufmerksam, dafs man mit dem gegenwärtig im flüssigen Zustande in den Handel kommenden *Methylchlorid* die Methylirung der *Phenole* mit Leichtigkeit

(1) Bull. soc. chim. [2] **40**, 106.

bewirken könne. Er erhielt dadurch *Anisol*, *Methyl-p-kresol* und zwei Methylnaphtole *(Methyl-α- und -β-naphtol)*, allgemein auf die Art, dafs Er zu dem Natriumderivat des entsprechenden Phenols, welches in einem Oelbade erhitzt wurde, das Gas hinzuleitete. Bei Anwendung von Phenol erhitzt man auf 190 bis 200°, von α-Naphtol auf 280, β-Naphtol auf 300°.

A. Winther (1) stellte das *Orcin* aus *m-Dinitrotoluol* (2) dar, welches letztere nach bekannter Reaction aus m-Dinitro-p- oder -o-toluidin gewonnen wurde. Das Dinitrotoluol ist dann durch Schwefelammon zunächst in m-Nitro-m-toluidin, dieses als Sulfat mit Salpetrigsäure in m-Nitro-m-oxytoluol und letzteres mit Zinn und Salzsäure in m-Amido-m-oxytoluol zu verwandeln, aus welchem durch erneute Behandlung mit Salpetrigsäure Orcin entsteht. Auch aus *m-Monobrom-m-toluolsulfosäure*, *m-Dibromtoluol* sowie *Toluol-m-disulfosäure* kann man Orcin durch Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Kalilauge auf 200 bis 300° im Rohr gewinnen.

A. Claus und P. Riemann (3) haben die Isomeren : *Dichlor-o-* und *Dichlor-p-kresol* $C_6H_2Cl_2(OH, CH_3)$ durch Einleiten von Chlor in das zum Sieden erhitzte, am Rückflufskühler sich befindende resp. o- oder -p-Kresol erhalten. Man operirt wesentlich derart, dafs das Chlor mit den Dämpfen der Kresole in Berührung kommt und unterbricht später den Procefs, sobald nach Eintreten einer fast schwarzen Färbung der dicklich gewordenen Masse, sowie Abscheidung von Krystallen die inneren Wandungen des Gefäfses sich mit schweren, zähflüssigen Tropfen zu beschlagen beginnen. Aus dem Rohproduct wird mit Wasserdämpfen das Chlorderivat übergetrieben, welches in der Vorlage zu gelben Krystallen erstarrt; diese sind sodann noch einmal mit Wasserdämpfen zu destilliren, wonach sie weifse Nadeln zeigen. *Dichlor-p-kresol* krystallisirt leicht aus Alkohol u. s. w. in grofsen Krystallen, die in Wasser

(1) Dingl. pol. J. **248**, 133. — (2) 1 : 3 : 5, JB. f. 1881, 522; lies daselbst (Z. 13 v. o.) statt : unsymmetrische *Dinitrotoluol*, symmetrische *Dinitrotoluol*. — (3) Ber. 1883, 1598.

wenig löslich sind und in zwei *Modificationen* auftreten. Aus heifser concentrirter Lösung in Petroleumäther scheidet sich nämlich der Körper in langen durchsichtigen, bei 39° schmelzenden Nadeln ab, während die verdünnten Lösungen bei langsamem Verdunsten grofse durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 42° abscheiden, welche letztere nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und sodann wieder bei 39° schmelzen. Dafs die Halogene in diesem Körper nicht in das Methyl eingetreten sind, beweist die Thatsache, dafs er weder durch alkoholisches Kali, noch Ammoniak, noch durch Anilin beim Erhitzen verändert wird. Das *Ammoniumsalz* $C_7H_5Cl_2-ONH_4$ ist am besten mittelst alkoholischen Ammoniaks darzustellen und zwar durch Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade. Es setzt sich in zolllangen farblosen, sublimationsfähigen Nadeln ab vom Schmelzpunkt 125°. Mit Salpetersäure, auch verdünnter, entsteht aus diesem Dichlor-p-kresol Oxalsäure, mit Chromsäure in Eisessig dagegen, wenn auch nicht glatt, das entsprechende Oxydationsproduct: *Dichlor-p-oxybenzoësäure.* Letztere erwies sich als verschieden von der durch Löfsner (1) bereiteten (Schmelzpunkt 255 bis 256°); sie schmilzt bei 156°, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen weifsen Nadeln, die, aber wahrscheinlich unter Zersetzung, sublimirt werden können und sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Das *Natriumsalz* ist in Alkohol leicht löslich; das *Silbersalz* $C_6H_2Cl_2(OH, COOAg)$ fällt aus jenem durch Silberlösung aus. — *Dichlor-o-kresol* bildet seideglänzende, in den üblichen Mitteln leicht lösliche Nadeln, die sich gleichfalls in heifsem Wasser lösen und bei 55° schmelzen. Auch aus dieser Verbindung entsteht Oxalsäure beim Kochen mit Salpetersäure; Chromsäure in Eisessig verwandelt es eigenthümlicher Weise in *Trichlortoluchinon* unter Zerstörung eines Theils der Substanz. Dieses, $C_7H_3O_2Cl_3$, ist aus der Rohmasse durch Destillation mit Wasserdampf zu gewinnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Es zeigt goldgelbe Blättchen, die in Aether sowie heifsem Alkohol leicht löslich sind und ohne vorher zu

(1) JB. f. 1876, 305.

schmelzen sublimiren. Das mittelst schwefliger Säure (durch Erhitzen im Rohr auf 100°) daraus bereitete *Trichlortoluhydrochinon* erhält man aus Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt wurde, in federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 211°. Mit Wasserdämpfen sind dieselben flüchtig, welche Eigenschaft nach Ihren Untersuchungen auch ein direct aus o-Kresol mit chlors. Kali und Salzsäure bereitetes Präparat zeigte, das im Uebrigen nach früheren (1) Untersuchungen den obigen Schmelzpunkt besitzt, also damit identisch ist.

V. Oliveri (2) brachte eine Untersuchung über das *Phlorol*, $C_6H_4(OH, C_2H_5)$, wesentlich zur Aufklärung der Constitution desselben. Zu dem Ende versuchte Er aus der *Phloretinsäure*, die nach Körner und Corbetta (3) ein Paraderivat des Benzols ist (ausgehend von der Anissäure = Methyl-p-oxybenzoësäure), Phlorol zu gewinnen, was Ihm in der That gelang. Die Phloretinsäure selbst bereitete Er nach Schiff (4) aus Phloretin. Beim Destilliren des Baryumsalzes derselben mit Kalk unter Hinzufügung von Glaspulver über freiem Feuer entstand neben Phenol wirklich Phlorol und zwar vom Siedepunkte 210 bis 212°, wonach es sich jedoch identisch mit dem von Suida und Plohn (5) sowie Ciamician (6) erhaltenen *o-Aethylphenol* (7) erwies. Aus diesem wurde der *Methyläther* $C_6H_4(OCH_3, C_2H_5)$ in bekannter Art mittelst Kali und Jodmethyl unter Hinzufügung von wasserfreiem Methylalkohol dargestellt. Er zeigte ein stark lichtbrechendes, angenehm riechendes, bei 185° siedendes Oel, das gegen Chromsäure und Permanganat beständig zu sein scheint. Dieses Phlorol liefs sich ferner mit Natrium und Kohlensäure nach der Kolbe'schen Methode (8) in *Phlorolcarbonsäure (o-Aethylphenolcarbonsäure)* verwandeln, welche

(1) JB. f. 1869, 459; f. 1873, 504 (Trichlortolu-o-hydrochinon); vgl. auch Hayduck, JB. f. 1874, 702. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 263. — (3) JB. f. 1874, 654. — (4) JB. f. 1875, 784. — (5) JB. f. 1880, 659. — (6) JB. f. 1879, 947; siehe auch Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1[illegible] 554. — (7) Vgl. dagegen Fittig und Kiesow, JB. f. 1[illegible] 486. — (8 [illegible]licylsäure, JB. f. 1874, 637.

letztere wie üblich abzuscheiden und danach aus kochendem Wasser umzukrystallisiren war. Man erhält dadurch dünne borstige Nadeln vom Schmelzpunkt 112° und der Eigenschaft, mit Eisenchlorid sich violett zu färben. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) krystallisirt in Schuppen. — Durch Schmelzen mit Kali geht das Phlorol in ein Gemenge von hauptsächlich Salicylsäure und wenig m-Oxybenzoësäure über; auch hiernach ist also dasselbe ein Orthoderivat des Benzols, mithin o-Aethylphenol.

W. Will (1) hat die von Ihm und Tiemann (2) begonnenen Untersuchungen über die Constitution des *Aesculetins* fortgesetzt. *Monoäthyläsculetin* $C_6H_2[(-CH=CH-CO-O-), OC_2H_5, OH]$ entsteht neben Diäthyläsculetin durch Einwirkung von Jodäthyl (20 g) auf Aesculetin (10 g) bei Gegenwart von Kali (6,7 g) in Lösung von Alkohol (200 g) am Rückflufskühler. Man erhitzt etwa 8 bis 10 Stunden hindurch, bis die Masse eine neutrale Reaction zeigt oder das zunächst abgeschiedene Kaliumsalz sich wieder gelöst hat. Danach wird das vom Alkohol befreite rückständige Oel mit Wasser zusammengebracht und unter Hinzufügung von Natronhydrat fünf- bis sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Von diesem wird das unten zu beschreibende Diäthyläsculetin aufgenommen, während das Monoderivat in der alkalischen Lösung verbleibt. Letzteres läfst sich mit Salzsäure daraus abscheiden und sodann aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Es zeigt farblose oder schwach gelb gefärbte, bei 143° schmelzende Krystalle, die in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), Aether und Benzol leicht, in heifsem Wasser mäfsig löslich sind. Das *Diäthyläsculetin* $C_6H_2[(-CH=CH-CO-O-), (OC_2H_5)_2]$ ist aus der oben erwähnten ätherischen Schicht, nach nochmaligem Ausschütteln mit sehr verdünnter Kalilauge, durch Abdestilliren des Aethers als rasch krystallisirendes Oel zu erhalten, welche Krystalle aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 109° anschiefsen. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung wie das Monoderivat, auch fluorescirt die ätherische

(1) Ber. 1883, 2106. — (2) JB. f. 1882, 708.

Lösung stark blau; durch verdünnte Alkalilauge wird sie nur in der Wärme aufgenommen und kann sie danach aus dieser wieder mit Säure unverändert abgeschieden werden. Erwärmt man sie mit Natronlauge (2 Mol.), dampft die rothgelbe Lösung ein und erhitzt die trockne Natriumverbindung in einer starkwandigen Flasche sechs Stunden hindurch mit Jodäthyl (2 Mol.) auf dem Wasserbade, so erhält man *β-Triäthyläsculetinsäure-Aethyläther* $C_6H_2[-CH=CH-COOC_2H_5, (OC_2H_5)_3]$, welcher übrigens zweckmäfsiger aus Diäthyläsculetin mittelst Natrium in absolutem Alkohol nebst überschüssigem Jodäthyl in übrigens derselben Weise bereitet werden kann. Dieser Aether krystallisirt in glänzenden, bei 75° schmelzenden, oberhalb 360° unzersetzt destillirenden Täfelchen, die in Alkohol u. s. w. leicht, in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien nicht löslich sind. Kocht man indefs ihre alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalihydrat unter wiederholtem Zusatz von Alkohol so lange, bis durch Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, so bildet sich *β-Triäthyläsculetinsäure* $C_6H_2[-CH=CH-COOH, (OC_2H_5)_3]$, die aus der Masse durch Verdampfen des Alkohols unter Hinzufügung von Wasser, Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether, Fällen derselben mit Salzsäure, Umwandeln der zähen öligen Säure ins Calcium- oder Baryumsalz, Ausscheiden aus diesem und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Derart erscheint die Säure in farblosen, silberglänzenden, bei 144° schmelzenden Krystallen; in Wasser ist sie kaum löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie unverändert aufgenommen. Ihre Darstellung gelingt auch direct aus Diäthyläsculetin (1 Mol.), durch Digestion auf dem Wasserbade mit Natrium (2 Mol.) und Jodäthyl (1 Mol.) in Alkohol während acht Stunden im Rohr. — *α-Triäthyläsculetinsäure-Aethyläther* $C_6H_2[-CH=CH-COOC_2H_5, (OC_2H_5)_3]$ entsteht ganz ähnlich dem obigen Isomeren, nur mit dem Unterschiede, dafs man jeden Ueberschufs von Jodäthyl vermeidet und nur 4 bis 5 Stunden lang erwärmt. Dieser Körper krystallisirt in dicken hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 51°, die sich im Uebrigen wie das Isomere verhalten, aber beim Erhitzen auf ihr[illegible] epur

(über 230°) in dieses sich verwandeln. Durch Verseifen der α-Verbindung mit alkoholischem Kali erhält man *α-Triäthyläsculetinsäure* $C_6H_2[-CH=CH-COOH, (OC_2H_5)_3]$, die aus Alkohol krystallisirt, bei 102 bis 103° schmilzt und durch Erhitzen bis zu ihrem Siedepunkt, sodann Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählich in die β-Säure sich verwandelt. — Beide Triäthyläsculetinsäuren gehen durch Einwirkung von Natriumamalgam in das gleiche Reductionsproduct : *Triäthoxyphenylpropionsäure* $C_6H_2[-CH_2-CH_2-COOH, (OC_2H_5)_3]$ über. Zur Darstellung löst man in Natriumcarbonat, giebt das Amalgam im grofsen Ueberschufs hinzu, läfst einige Stunden stehen, säuert danach mit Salzsäure an und krystallisirt die ausgefallene ölige, bald erstarrende Masse mehrfach aus Alkohol um. Die neue Säure zeigt Blättchen vom Schmelzpunkt 77°. Oxydirt man die Triäthyläsculetinsäuren (4 g) mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Auflösen in Natronlauge und Verdünnen (auf 250 ccm), so lange, als das Permanganat noch rasch entfärbt wird, so scheidet sich neben Mangansuperoxyd *Triäthoxybenzaldehyd* $C_6H_2[CHO, (OC_2H_5)_3]$ aus. Letzterer kann aus dem Gemenge durch Kochen mit Alkohol ausgezogen und zur Reinigung einmal aus diesem umkrystallisirt werden. Danach bildet der Aldehyd farblose spiefsige Krystalle vom Schmelzpunkt 95°, die sich gegen Natriumdisulfid sowie ammoniakalischer Silberlösung wie ein Aldehyd verhalten, indefs gegen Oxydationsmittel, als kalte verdünnte Permanganatlösung, ziemlich widerstandsfähig sind. Kocht man jedoch den Triäthoxybenzaldehyd mit letzterer, so geht er in *Triäthoxybenzoësäure* $C_6H_2[COOH, (OC_2H_5)_3]$ über. Dieselbe ist zweckmäfsig direct aus α- oder β-Triäthyläsculetinsäure (1 g) durch Digestion mit Kaliumpermanganat (7,48 g) in Lösung bei einer Temperatur oberhalb 60° zu erhalten; nach dem Ausfällen wird sie aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol erhalten, aus welchen Mitteln sie in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° ausfällt. Dieser Körper giebt durch Destillation seines Calciumsalzes mit Kalk eine sich wie *Triäthylphloroglucin* (1) sich

(1) Vgl. Benedikt, in der JB. f. 1875, 847 erwähnten Abhandlung.

verhaltende Substanz (Schmelzpunkt 57°). — Im Anschlusse an obige Untersuchungen untersuchte Er mit Beck gemeinschaftlich die der Diäthyläsculetinsäure analog constituirte *α-Dimethylumbellsäure* $C_6H_3[-CH=CH-COOH, (OCH_3)_2]$, welche Er aus *Methylumbelliferon* (10 g) durch Erhitzen innerhalb einer Lösung von Natrium (2,6 g) in Methylalkohol mit Jodmethyl (8 g) am Rückflufskühler während 3 bis 4 Stunden erhielt. Vom Rohproduct wird nach Zusatz von Wasser der Methylalkohol abgedunstet, die wässerige Lösung von einem Rückstand abfiltrirt, zur Entfernung von etwas auch in diesem enthaltenen α-Dimethylumbellsäure-Methyläther jene, nach Hinzufügung von Alkali, mit Aether ausgeschüttelt, dieser auch aus der wässerigen Flüssigkeit durch Erwärmen entfernt und endlich letztere mit Salzsäure gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol erhält man danach die neue Säure rein, welche in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° krystallisirt, die auch in Aether und Benzol und zwar sehr leicht löslich sind. Dieselbe verwandelt sich durch Kochen mit Salzsäure oder durch Erhitzen bis zu ihrem Siedepunkte in die isomere *β-Dimethylumbellsäure* (1); diese wie jene (5 g) gab bei der Reduction mit Natriumamalgam (30 g sechsprocentigem) auf dem Wasserbade (1/2 Stunde) *α-Dimethoxyphenylpropionsäure* $C_6H_3(-CH_2-CH_2-COOH_{[1]}, OCH_{3[2]}, OCH_{3[4]})$, welche mit Salzsäure auszufällen, sodann in Barytwasser zu lösen und nach dem Einleiten von Kohlensäure und Filtriren mit Salzsäure wieder abzuscheiden ist. Endlich wird aus Alkohol umkrystallisirt, wonach die neue Säure Krystalle vom Schmelzpunkt 105° vorstellt; dieselbe giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — Oxydirt man die *α-Dimethylumbellsäure* (0,5 g) nach dem Auflösen in wenig Natriumcarbonat und Verdünnen (auf 100 ccm) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (1 g), so erhält man neben Mangansuperoxyd eine Abscheidung von *Dimethyl-β-resorcylaldehyd* (2); bei fortgesetzter Oxydation in der Wärme mit

(1) Dimethylumbellsäure, JB. f. 1882, 709. — (2) JB. f. 1880, 654 f.

dem gleichen Mittel entsteht *Dimethyl-β-resorcylsäure* (1). — Endlich wurde die Einwirkung von Brom auf *Diäthyläsculetin* (oben) und zwar zu gleichen Molekülen in Schwefelkohlenstofflösung studirt. Beim Mischen der Lösungen scheidet sich fast augenblicklich eine in Nadeln krystallisirende Substanz : *Monobromdiäthyläsculetin* $C_{13}H_{13}O_4Br$ aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 169° schmilzt. Trägt man dieselbe in siedend heiſse concentrirte Kalilauge ein und kocht man danach noch einige Minuten, so erhält man eine Abscheidung des Kaliumsalzes von *Diäthoxycumarilsäure* $C_{13}H_{14}O_5$ (2), welche aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln erscheint. Mit Natriumamalgam bildet sich aus dieser letzteren eine neue, bei 122° schmelzende Säure, die bis jetzt allerdings nicht näher untersucht wurde.

P. F. Frankland und T. Turner (3) lieſsen in der Absicht, Allylphenol (resp. Anethol) synthetisch zu erhalten, *Phenol* (500 g) auf *Allyljodid* (500 g) bei Gegenwart von Zink oder Aluminium reagiren, derart, daſs am Rückfluſskühler das Jodid tropfenweise zu dem auf Zink- oder Aluminiumfeile gegossenen Phenol gebracht wurde. Statt des erwarteten Körpers erhielten Sie aber neben unverändertem Phenol *Propylphenol* $C_6H_4(OH, C_3H_7)$. Die Reaction geht auf dem Sandbade bei gelinder Wärme unter groſser Heftigkeit vor sich und zwar unter Entbindung reichlicher Mengen von Jodwasserstoff sowie Abscheidung von freiem Jod. Das Rohproduct bildet daher ein dunkles Oel, welches durch Waschen mit Ammoniak sowie Destilliren mit Wasserdampf und endlich Rectificiren für sich zu reinigen ist. Die Verbindung ist eine farblose, leicht strohgelb werdende Flüssigkeit, die bei 223 bis 225° siedet und phenolähnlich riecht. Es scheint mit dem *o-Propylphenol* von Spica (4) identisch zu sein; seine Bildungsgleichungen sind offenbar die folgenden : 1) $C_6H_5OH + C_3H_5J = HJ + C_6H_4$

(1) JB. f. 1882, 709 und f. 1880, 656. — (2) Ueber die Constitution der Cumarilsäure vgl. Fittig und Ebert, JB. f. 1882, 953 f. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 357. — (4) JB. f. 1878, 584 f.

(OH, C_3H_5) und 2) $C_6H_4(OH, C_3H_5) + 2 HJ = J_2 + C_6H_4$ (OH, C_3H_7).

Unter dem Titel: über einige Abkömmlinge des *Thymols* hat H. Kobek (1) mit Aldehyden und Säuren, die von Thymol sich ableiten, sich befaſst. — *p-Thymotinaldehyd* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[6]})$ bildet sich durch Erhitzen von Thymol (50 g) und Chloroform (130 g) bei Gegenwart von Natriumhydrat im Ueberschuſs (160 g) in wässeriger Lösung (3 Liter Wasser) am Rückfluſskühler. Man operirt während mehrerer Stunden und zwar so lange, bis das Chloroform verschwunden ist. Das (gelbe bis rothe) Rohproduct wird mit Aether ausgeschüttelt, die wässerige Schicht angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch auſser überschüssigem Thymol ein Nebenproduct, das als Oel übergeht, aber in der Vorlage erstarrt, entfernt werden. Aus dem Kolbenrückstand ist dann der neue Aldehyd mittelst häufigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein zu erhalten. Aus heiſsem Wasser (worin er sehr schwer löslich ist) krystallisirt derselbe in langen weiſsen seideglänzenden, bei 133° schmelzenden Nadeln; von anderen Lösungsmitteln werden diese leicht, von Ammoniak sowie Natriumcarbonat mit gelber Farbe aufgenommen. Mit Natriumdisulfit geht der Aldehyd nur schwierig eine Verbindung ein; erwärmt man ihn mit Anilin zu gleichen Molekülen, bis deutliche Wasserabspaltung eingetreten ist, so verwandelt er sich in *p-Thymotinaldehyd-Anilid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, CHNC_6H_{5[6]})$. Letzterer scheidet sich nach dem Erkalten des Gemisches ab und kann danach mit heiſsem Ligroïn gewaschen und sodann aus dem gleichen, aber siedendem Mittel, unter Hinzufügung von ein paar Tropfen absoluten Alkohols umkrystallisirt werden. Dieses Anilid zeigt starke hellgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser nicht, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn löslich sind, sowie durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren sich in p-Thymotinaldehyd und Anilin zurückverwandeln. Der Aldehyd lieſs sich, obschon, wie

(1) Ber. 1883, 2096.

oben angegeben, er mit Natriumdisulfit nur schwierig zu verbinden war, doch glatt in den zugehörigen Alkohol überführen. Dieser: *p-Thymotinalkohol* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, CH_2OH_{[6]})$ bildet sich durch Hinstellen während einiger Wochen mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung. Letztere giebt sodann nach dem Filtriren und Einleiten von Kohlensäure eine gelbliche Abscheidung des neuen Alkohols, der mit Natriumcarbonat und später mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet werden kann. Hiernach repräsentirt er ein hellgraues amorphes Pulver, das zwischen 120 und 130° schmilzt und von concentrirter Schwefelsäure dunkelroth, aber wie es scheint unter Veränderung gelöst wird. Krystallisiren läfst er sich aus den Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Benzol) nicht. — Die unten zu beschreibende, dem obigen Alkohol entsprechende p-Thymotinsäure direct aus ihrem Aldehyd darzustellen gelang zwar nicht, doch liefs sich diese auf anderem Wege erhalten. Indefs wurde letzterer in ein Methylderivat verwandelt und dieses in die zugehörige Säure überführt. *Methyl-p-thymotinaldehyd* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[6]})$ entsteht beim Erhitzen von je 1 Mol. p-Thymotinaldehyd, Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 5 bis 6 Stunden hindurch am Rückflufskühler. Vom Rohproduct wird der Methylalkohol und das etwas im Ueberschufs verwendete Jodmethyl verdunstet, das verbleibende Oel in Aether aufgenommen, mehrere Male mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des unangegriffenen Thymotinaldehyds geschüttelt und die ätherische Schicht abdestillirt. Der Rückstand stellt sodann den neuen Körper vor, der bei 278° siedet und wie der Thymotinaldehyd sich sehr schwierig mit Natriumdisulfit vereinigt. Das Anilinderivat: *Methyl-p-thymotinaldehyd-Anilid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, CHNC_6H_{5[6]})$ ist ganz analog dem oben beschriebenen p-Thymotinaldehyd-Anilid zu gewinnen sowie zu reinigen. Die Verbindung krystallisirt in hellen durchsichtigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 80°, die in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind und beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren sich in ihre Componenten zerlegen. — Werden 10 g

des Methyl-p-thymotinaldehyds in 2 Litern Wasser vertheilt, die Emulsion im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt, danach mit einer Lösung von 5,5 g Kaliumpermanganat zu einem Liter tropfenweise versetzt und wird nach zwei Stunden etwa (dem Ende der Reaction) das noch heiſse Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so erhält man *Methyl-p-thymotinsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, COOH)$ zunächst in weiſsen Krystallflocken. Diese erscheinen nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen weiſsen seideglänzenden, bei 137° schmelzenden Nadeln, die in heiſsem Wasser ziemlich, in anderen Mitteln sehr leicht löslich sind und mit Metallsalzen Fällungen geben. Es gelang nicht, die in Rede stehende Säure glatt in Thymotinsäure umzuwandeln; sie wird bei 150° im Rohr durch concentrirte Salzsäure oder auch rauchende Jodwasserstoffsäure gar nicht angegriffen, dagegen bei 180° zu einem kresolartig riechenden Oel zersetzt. Auch Schmelzen mit Kalihydrat führte nicht zum Ziele. Dagegen entstand *p-Thymotinsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COOH_{[6]})$ synthetisch und zwar derart, daſs 30 g *Thymol* mit 50 g Natronhydrat, 45 g Tetrachlorkohlenstoff und soviel Wasser, daſs sich das Thymol klar in der Lauge löste, 8 bis 10 Tage hindurch in einer verschlossenen Flasche auf 100° erhitzt wurden. Das Reactionsproduct ist blau bis violett gefärbt; es scheidet beim Verdünnen und Ansäuern ein röthliches Oel aus, das nach dem Lösen in Aether, Ausschütteln mit Natriumcarbonat, Wiederansäuern der Sodalösung, Verwandeln der ausfallenden braunen Flocken ins Calciumsalz, Kochen desselben mit Thierkohle, Versetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Präcipitats aus verdünntem Alkohol in die reine Säure überführt wurde. Diese krystallisirt in breiten weiſsen, bei 157° schmelzenden Blättchen; sie sind in heiſsem Wasser schwer, in anderen Mitteln leicht löslich und geben mit Eisenchlorid keine Reaction, wodurch sie sich von der bekannten Thymotinsäure (1) unterscheiden. Letzterer giebt Er, ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid wegen, die Formel

(1) **Kolbe und Lautemann**, JB. f. 1860, 292.

$C_6H_2(CH_{3[1]}COOH_{[2]}OH_{[3]}C_3H_{7[4]})$ und nennt sie *o-Thymotinsäure.* — Das anfangs erwähnte, bei der Bereitung das p-Thymotinaldehyds entstehende, in die Vorlage als allmählich erstarrendes Oel übergehende Nebenproduct erwies sich wesentlich als *Thymodialdehyd* $C_6H(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[3]}, COH_{[7]})$. Durch Behandeln mit Natriumcarbonat wird derselbe den Rohproduct, welches außerdem Thymol enthält, entzogen und kann er durch Ansäuern der Sodalösung sowie Umkrystallisiren des ausfallenden Körpers aus verdünntem Alkohol in gelblichen compacten, bei 79 bis 80° schmelzenden Nadeln erhalten werden, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction geben. — Endlich wurde sowohl Methyl-p- als *p-Thymotinaldehyd* der Reaction mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen. Erhitzt man 2 Thle. p-Thymotinaldehyd mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 5 bis 6 Stunden hindurch zum Sieden und gießt das Reactionsproduct in verdünnte Schwefelsäure, so erhält man ein dickflüssiges Oel, das mittelst Aufnahmen in Aether, Schütteln der Lösung mit Natriumcarbonat und Ansäuern der wässerigen Schicht eine schmutzigweiße feste Masse ausscheidet. Diese ist durch Kochen mit Natronlauge zu desacetyliren und darauf mehrfach aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Auf die Art erhält man weiße mikroskopische, bei 280° schmelzende Krystalle eines Körpers, der seiner Bildungsweise nach als *Thymo-p-acrylsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, -CH=CH-COOH_{[6]})$ zu betrachten ist; eine Analyse wurde nicht ausgeführt. Die homologe *Methylthymo-p-acrylsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, -CH=CH-COOH_{[6]})$ entsteht in ganz analoger Weise aus *Methyl-p-thymotinaldehyd;* sie krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°, die in Wasser schwer, in anderen Mitteln leicht löslich sind.

Auch A. K. Richter (1) hat sich mit der Darstellung von *Thymolderivaten* befaßt, zunächst in der Absicht, Thymotinsäure (2) synthetisch zu bereiten. Er versuchte indeß vergebens, dieselbe durch Ueberleiten von Kohlensäure über Thymol-

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 503. — (2) Kolbe und Lautemann, JB. f. 1860, 292.

natrium nach der Kolbe'schen (1) Methode zu gewinnen und studirte Er in Folge dessen die Einwirkung von Alkalialkoholat auf *Dithymyl-* und *Aethylthymylcarbonat* (2). Zur Bereitung des letzteren trug Er in fein zerriebenes Thymolnatrium, welches durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thymol und Natronhydrat im Wasserstoffstrom hergestellt sowie bei 200° getrocknet war, einen Ueberschufs von Chlorkohlensäure-Aethyläther unter Abkühlen ein. Nach der Reaction saugt man das entstandene Oel vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, schüttelt dieses mit Aether aus, entfernt den letzteren und fractionirt. Man erhält danach den *Kohlensäure-Aethylthymyläther* $C_{13}H_{18}O_3$ als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt zwischen 259 und 262°, die geruchlos ist. — *Kohlensäure-Dithymyläther* $(C_{10}H_{13}O)_2CO$ liefs sich durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium gewinnen; bei der Operation setzt sich der Körper als breiige, oben schwimmende Masse ab, die mittelst Aether abzutrennen, mit verdünnter Natronlauge zu waschen, sodann zu trocknen und zu rectificiren ist. Beim Siedepunkt des Quecksilbers geht er als wasserhelles, zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrendes Oel über; er schmilzt bei 48°, besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch und löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether sowie Chloroform, aus welchen Substanzen er entweder in Nadeln oder Prismen erscheint (Ausbeute 66 Proc. des Thymols). Läfst man das Chlorkohlenoxyd in verdünnter wässeriger Lösung auf Thymolnatrium reagiren, so erhält man neben dem beschriebenen Product der Hauptsache nach *Chlorameisensäure-Thymyläther*, welcher dem zwischen 200 und 300° siedendem Antheile des rohen Oels nach dem Abkühlen resp. Auskrystallisirenlassen des darin vorhandenen Thymols mittelst Aether entzogen, aber nicht isolirt werden kann. Durch Ammoniak läfst sich jedoch die ätherische Lösung in *Carbaminsäure-Thymyläther* $CONH_2-C_{10}H_{13}O$ verwandeln, der durch Abdunsten

(1) Salicylsäure, JB. f. 1874, 637. — (2) Vgl. Hentschel, diesen JB.: aromatische Säuren.

des Filtrats von den Salmiakkrystallen gewonnen und durch Umkrystallisiren (aus Alkohol?) gereinigt wird. Derselbe schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Chloroform, Aether sowie heifsem Alkohol und krystallisirt aus diesem in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus der Bildung des Chlorameisensäure-Aethyläthers neben Kohlensäure-Dithymyläther scheint hervorzugehen, dafs bei obiger Reaction zwei Processe neben einander verlaufen : 1) $C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_{13}O, Cl)CO + NaCl$; 2) $2 C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_{13}O)_2CO + 2 NaCl$. Bei der Einwirkung von Phenolnatrium (1 Mol.) auf *Kohlensäure-Aethylthymyläther* (1 Mol.) in einer Retorte im Oelbade bei 200° erhält man unter Destillation von Phenetol neben Thymol eigenthümlicher Weise Salicylsäure statt Thymotinsäure; in analoger Weise entstehen die gleichen Producte bei der Destillation von *Kohlensäure-Dithymyläther* mit Natriumäthylat. Erhitzt man gleiche Moleküle von Natriumphenylat und Dithymylcarbonat, so bildet sich eine Spur Salicylsäure hauptsächlich neben regenerirtem Thymol.

A. Beyer (1) verglich die Eigenschaften der *Carvole* verschiedenen Ursprungs sowie ihre Schwefelwasserstoffverbindungen und die *Thiocarvole*, wodurch Er sie identisch fand, mit Ausnahme dessen, dafs Carvol aus *Krauseminzöl* sowie die Derivate linksdrehend, die anderen Carvole jedoch rechtsdrehend sind. *Schwefelwasserstoff-Carvol* $(C_{10}H_{14}O)_2 . H_2S$ aus *Kümmelöl* wie *Dillöl* zeigten das Drehungsvermögen von + 5,53 resp. 5,44; das des Krauseminzöls war — 5,55; die Carvole selbst besafsen die Rotation : Kümmelcarvol = + 62,07, Dillcarvol = + 62,32, Krauseminzcarvol = — 62,46; Siedepunkt (224°) und spec. Gewicht (0,959) der drei Carvole waren identisch. — Die zugleich mitgetheilten, von Bärwald ausgeführten Krystallmessungen an obigen Körpern werden später aus der Zeitschr. Kryst. mitgetheilt werden.

A. Michael (2) erhielt *Resocyanin* (3) durch Erhitzen

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 283. — (2) Am. Chem. J. **5**, 434. — (3) JB. f. 1881, 550; siehe namentlich auch Schmid, JB. f. 1882, 716; sodann v. Pechmann und Duisberg, diesen JB. : fette Säuren.

gleicher Theile *Acetessigäther*, *Resorcin* und Chlorzink und zwar so lange, bis Gasentbindung stattfand und die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr von Statten ging. Nach Aufhören des Schäumens mufs die Mischung noch 15 Minuten hindurch erhitzt und endlich in Wasser gegossen werden. Das krystallinische Product ist darauf abzuwaschen und mehrfach aus Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle umzukrystallisiren. Nach Ihm besitzt das Resocyanin, wie nach v. Pechmann und Duisberg (1), die Formel $C_{10}H_8O_3$; im Uebrigen fand Er die Eigenschaften seiner Verbindung mit den früheren Angaben darüber identisch, sowie aufserdem, dafs dieselbe Fluorescenz und zweierlei Krystallformen (aus Alkohol) zeigt. Die eine derselben ist prismatisch; sie bildet sich aus der anderen (lange weifse Nadeln) durch Reibung beim Auskrystallisiren, bei welchem zunächst die Nadeln entstehen. — *Acetylresocyanin* $C_{10}H_7O_2(OC_2H_3)$ läfst sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf Resocyanin gewinnen; es gleicht dem von Wittenberg (2) dargestellten Derivat der Formel $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ durchaus. Zur Bereitung eines *Methylderivats* des Resocyanins löste Er letzteres in Methylalkohol, der Natriummethylat enthielt, fügte einen Ueberschufs von Methyljodid hinzu, liefs 12 Stunden hindurch stehen und erhitzte endlich das Ganze eine halbe Stunde hindurch auf 100°. Die danach beim Erkalten erstarrende Masse ist mit kaltem verdünntem Natriumhydrat zu behandeln und das darin Unlösliche aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren. Der Körper, $C_{10}H_7O_3(CH_3)$, erscheint sodann in langen weifsen, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln, die in warmen Alkalien löslich sind und aus dieser Lösung unverändert ausgefällt werden können. — Behandelt man Resocyanin in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam so lange, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine blaue Fluorescenz mehr giebt und fügt nunmehr

(1) v. Pechmann und Duisberg, dieser JB.: fette Säuren. — (2) JB. f. 1881, 550 f.

Säure hinzu, so fällt eine halbfeste weiſse, bald erstarrende Masse der Formel $C_{10}H_9O_3$ *(Hydroresocyanin)* aus. Aus heiſsem verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in glänzenden Prismen mit geraden Endflächen. Der Schmelzpunkt (257 bis 259°) ist nur auf die Weise zu bestimmen, daſs man die Substanz in das beinahe auf diese Temperatur erhitzte Bad bringt, da dieselbe bei längerem Erwärmen vor dem Schmelzen sich schwärzt; an der Luft geht die alkalische Lösung der Verbindung allmählich in Resocyanin wieder über. Das mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitete *Acetylderivat* $C_{10}H_8O_3(C_2H_3O)$ ist dem in Wasser unlöslichen Theile des Reactionsproductes durch Alkohol zu entziehen, aus welchem es nach mehrfachem Umkrystallisiren sich in farblosen rhombischen Prismen mit makrodiagonalen Domen absetzt, die bei 221 bis 222° schmelzen. In kochendem Eisessig ist es leichter als in heiſsem Alkohol löslich. — Dem *Bromderivat* des Resocyanins giebt Er die Formel $C_{10}H_5Br_3O_3$ *(Tribromresocyanin)*. Er stellte es im Gegensatz zu Wittenberg (1) in essigs. Lösung dar; im Gegensatz zu Diesem ferner beschrieb Er dasselbe als kleine, bei 240° (Wittenberg gab 250° an) schmelzende Krystalle. — Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge (am besten 3 Mol.) geht Resocyanin in Resorcin über; durch Permanganat (schon bei gewöhnlicher Temperatur) wird es völlig zu Kohlensäure oxydirt.

Die Abhandlung von H. Schwarz (2) über α-, β- und *γ-Pyrokresol* ist ausführlicher in einem anderen Journal (3) erschienen.

R. Fittig und H. Erdmann (4) bewirkten eine Synthese des *α-Naphtols* mittelst *Phenylparaconsäure* (5) resp. *Isophenylcrotonsäure* (6) durch Zersetzung bei der Destillation. Am leichtesten erhält man es aus der letzteren Säure, schon durch Sieden in einem Reagensrohr während 5 bis 10 Minuten. Zur Gewinnung löst man das Rohproduct in Natronlauge, schüttelt

(1) Resocyaninhexabromid, JB. f. 1881, 550 f. — (2) JB. f. 1882, 714 ff. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 835. — (4) Ber. 1883, 43. — (5) JB. f. 1882, 958 ff. — (6) Daselbst.

fremde Beimengungen mit Aether aus, sättigt die alkalische Lösung mit Kohlensäure und entzieht nunmehr mit letzterem das α-Naphtol der Masse. — Diese Synthese hält Fittig für sehr wichtig, die Zuverlässigkeit der gebräuchlichen *Naphtalin*formel zu erweisen.

In einer vorläufigen Notiz macht R. Meldola (1) darauf aufmerksam, dafs *Dibrom-α-naphtol* (Schmelzpunkt 111°) (2) als kräftiges Oxydationsmittel auf verschiedene *Amine* wirkt. Aus Diphenylamin entsteht auf die Weise *Diphenylaminblau*, aus Diphenyldiamidotriphenylmethan (3) *Viridin* (4) und in ähnlicher Weise bilden sich mit anderen Aminen eine Reihe rother, blauer, violetter, orangefarbener *Farbstoffe*.

Unter dem Titel : über einige Derivate des α- und β- *Naphtols* hat E. Friedländer (5) wesentlich neue *Naphtylamine* beschrieben (6). — Zur Darstellung von *Phenyl-β-naphtylamin* (7) empfiehlt Er ein Gemisch von β-Naphtol (1 Mol.), Anilin (2 Mol.) und Chlorcalcium (1 Mol.) 9 Stunden hindurch auf 280° zu erhitzen; insgleichen für die Darstellung von *Phenyl-α-naphtylamin* (8) bei Anwendung von α-Naphtol zu verfahren. Phenyl-β-naphtylamin zerlegt sich mit concentrirter Salzsäure bei 240° (während 6 Stunden) in Anilin und β-Naphtol. — *p-Tolyl-β-naphtylamin*, $(C_{10}H_7, C_7H_7)NH$, erhält man in übrigens gleicher Weise aus β-Naphtol und p-Toluidin. Die Reinigung des Rohproducts geschieht durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, längeres Kochen des Rückstands mit Natronlauge, Schmelzen der festgewordenen körnigen Masse nach dem Abwaschen und vorläufigem Trocknen, Destillation derselben im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol (Ausbeute 47 Proc.). Die Verbindung zeigt weifse, bei 102 bis 103° schmelzende, metallisch glänzende Blättchen. Die Lösungen

(1) Chem. News **47**, 27. — (2) JB. f. 1873, 442 f. — (3) JB. f. 1882, 424. — (4) Daselbst, 423. — (5) Ber. 1883, 2075 bis 2092. — (6) Der Inhalt vorliegender Abhandlung wäre daher zweckmäfsiger unter „aromatische Amine" gestellt worden *(F.)*. — (7) JB. f. 1880, 558, 622. — (8) α-Naphtylphenylamin, α-Phenylnaphtylamin, JB. f. 1871, 719; f. 1880, 558.

n Alkohol, Aether, Benzol) besitzen blaue Fluorescenz. *Acetyl-tolyl-β-naphtylamin* ($C_{10}H_7$, C_7H_7)N–C_2H_3O entsteht aus derselben mittelst Essigsäureanhydrid beim Sieden; es ist durch Wasser abzuscheiden und aus sehr verdünntem Alkohol zu krystallisiren, wonach man farblose kurze dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 85° erhält. Läfst man auf p-Tolyl-β-naphtylamin Benzoylchlorid auf dem Wasserbade reagiren, so erhält man *Benzoyl-p-tolyl-β-naphtylamin* ($C_{10}H_7$, C_7H_7)NC_7H_5O : büschelförmige lange Nadeln (aus Alkohol), die bei 139° schmelzen. Durch Brom in Schwefelkohlenstoff bildet sich aus der Base *Tetrabrom-p-tolyl-β-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}Br_4N$, ein Körper, der bei der Reaction sich als bröcklige harte Masse abscheidet, die aus Alkohol in weifsen seideglänzenden, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln erscheint. *p-Tolyl-α-naphtylamin* ($C_{10}H_7$, C_7H_7)NH wurde bereits von Girard und Vogt unter anderem Namen (1) beschrieben. Friedländer erhielt es durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. α-Naphtol mit 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280°; zur Reinigung verfuhr Er wie oben für das Isomere angegeben. Der Körper (Schmelzpunkt 79°) bildet im Uebrigen gelblichweifse, büschelförmig gruppirte kurze Prismen; in Benzol, Aether und siedendem Alkohol ist er leicht löslich; die Lösungen fluoresciren blau. Concentrirte Salzsäure spaltet ihn bei 240° in β-Naphtol und p-Toluidin. *o-Tolyl-β-naphtylamin* ($C_{10}H_7$, C_7H_7)NH ist ganz analog dem p-Derivat mittelst o-Toluidin zu bereiten, später indefs aus Petroleumäther umzukrystallisiren, aus welchem es sich zwar schwierig, aber dennoch allmählich in kleinen weifsen, silberglänzenden, bei 95 bis 96° schmelzenden Blättchen absetzt. Andere Lösungsmittel, welche es leichter als Petroleumäther aufnahmen (Alkohol, Aether, Benzol), scheiden es lediglich als Oel ab. Auch diese Verbindung wird durch concentrirte Salzsäure bei 240° in ihre Componenten zerlegt. Das *Pikrat* ($C_{10}H_7$, C_7H_7)NH . 2 $C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigt (aus Aether) rothbraune, sammtglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

(1) Kressylnaphtylamin, JB. f. 1871, 719.

Benzoyl-o-tolyl-β-naphtylamin, $(C_{10}H_7, C_7H_7)NC_7H_5O$, mittelst Benzoylchlorid auf dem Wasserbade bereitet, sowie durch Auskochen mit Sodalösung gereinigt, krystallisirt aus warmem Alkohol in zu Drüsen vereinigten Blättchen, die bei 117 bis 118° schmelzen und in Petroleumäther nicht löslich sind. — *o-Tolyl-α-naphtylamin* $(C_{10}H_7-C_7H_7)NH$ ist aus α-Naphtol wie die β-Verbindung darzustellen. Das anfangs erhaltene goldgelbe Oel verwandelt sich in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) nach einigen Tagen in eine Krystallmasse, welche von den anhängenden gelatinösen Theilen mittelst kaltem Petroleumäther getrennt werden können, worin diese sich lösen. Die zurückbleibenden kleinen weifsen glänzenden Nadeln sind am besten aus warmem Petroleumäther umzukrystallisiren. Sie schmelzen bei 94 bis 95°.

A. Claparède und W. Smith (1) studirten ein bei der Fabrikation von *Aurin* (2) auftretendes, schon sonst beobachtetes Nebenproduct genauer. Dasselbe findet sich in Form weifser Krystalle an den Tiegeldeckeln von der Aurinschmelze; es ist für sich nicht ohne Zersetzung sublimationsfähig, wird durch concentrirte Schwefelsäure blafsroth, sodann gelb nach Hinzufügung von Wasser und endlich roth mit Alkali. Dasselbe ist wahrscheinlich eine *Molekülverbindung* von *Oxalsäure* und *Phenol* der Formel $C_2H_2O_4 . 2 C_6H_5OH$, doch läfst es sich nach Ihnen auch als *Phenylorthooxalsäureäther* $C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O$ auffassen. Der rohe Körper kann zur Reinigung destillirt werden, obschon er sich dabei (selbst unter vermindertem Druck) partiell zersetzt, und läfst sich danach das Destillat von den Zersetzungsproducten (Ameisensäure und Phenol) durch Waschen mit Petroleumäther befreien. Man erhält derart weifse dünne durchscheinende Tafeln, die 123 und 124° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, zwischen 150 und 180°, ebenfalls wie angegeben unter Zersetzung, sieden und mit Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig, in ihre Componenten zerfallen. Die Verbindung läfst sich direct durch Destillation eines Gemisches

(1) Chem. Soc. J. 43, 358. — (2) JB. f. 1871, 1118 f.; f. 1873, 416 f.

von wasserfreier Oxalsäure mit Phenol sowie durch Krystallisation desselben aus Eisessig gewinnen; im letzteren Falle ist das Product mit Petroleumäther auszuwaschen. — Nach Ihnen ist der in Rede stehende Körper ein normales Zwischenproduct der Aurinbildung, folgenden Gleichungen gemäfs : 1) $C_2H_2O_4 + 2HO-C_6H_4-SO_3H + H_2O = C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O + 2H_2SO_4$; 2) $C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O + C_6H_5OH = C\equiv[(C_6H_4OH)_2, -OC_6H_4-]$ (Aurin) $+ HCOOH + 2H_2O$; der Schmelzpunkt desselben ist gleich der höchsten Reactionstemperatur für die Bildung des Aurins, wie Sie besonders hervorheben.

P. Pastrovich (1) hat das von Reichenbach (2) sobenannte „oxydirende Princip“ des *Buchenholztheers,* welches aus den hochsiedenden Theilen desselben abgeschieden werden kann und welches mit Chlorkalk sowie in alkoholischer Lösung mit Barytwasser eine cyanblaue Färbung giebt, näher studirt. Für diesen Körper schlug Grätzel den Namen *Cörulignol (Blauöl)* vor. Zur Darstellung wird das Rohöl, das einen stickstoffhaltigen Körper enthält, von diesem dadurch getrennt, dafs man es in möglichst verdünnter Essigsäure löst, längere Zeit damit kocht und danach in Wasser giefst. Letzteres nimmt sodann die Verunreinigung auf, während das gereinigte Oel sich abscheidet. Dieses giebt beim Destilliren das reine Cörulignol $C_{10}H_{14}O_2$ als farbloses Oel vom Siedepunkt 240 bis 241°, nicht unangenehmem, kreosotähnlichem Geruch und brennendem aromatischem Geschmack. In heifsem Wasser ist es ziemlich, in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht löslich. Erwärmt man es mit wenig Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich (wie Brenzcatechin) violett (3). Auf Hinzufügung folgender Körper zeigt es ferner folgende Färbungen : concentrirte Schwefelsäure (roth), Barytwasser (in alkoholischer Lösung prachtvoll blau), alkoholisches Eisenchlorid (grün), wässeriges (carmoisinroth). Erhitzt man dieses Cörulignol mit con-

(1) Monatsh. Chem. 4, 188; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 517. — (2) Schweigger's Jahrbuch 68, 295 und 350. — (3) Vgl. Brunner, JB. f. 1882, 1493.

centrirter Salzsäure auf 140° im Rohr, so spaltet sich Chlormethyl ab unter Bildung der Verbindung $C_9H_{12}O_2$: $C_{10}H_{14}O_2 + HCl = C_9H_{12}O_2 + CH_3Cl$. Letztere kann durch wiederholtes Eindampfen des Products auf dem Wasserbade sowie mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und endlich Benzol gereinigt und danach in farblosen dünnen Prismen erhalten werden vom Schmelzpunkt 56°. *Acetylcörulignol* $C_{10}H_{13}(C_2H_3O)O_2$, welches durch Kochen von 3 Thln. Cörulignol mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid während zweier Tage entsteht, wird in der Regel als dickflüssiges Oel erhalten, das in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht löslich ist, bei 265° unter Zersetzung siedet und in alkoholischer Lösung durch Barytwasser rothviolett gefärbt wird. Nur ein einziges Mal liefs es sich in weberschiffähnlichen Kryställchen gewinnen. Aus dieser Verbindung entstanden, ebensowenig wie aus Cörulignol selbst, durch Brom keine greifbaren Producte; durch Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht, allerdings neben Oxalsäure als Hauptproduct, entstand *Mononitrocörulignol* $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$. Dasselbe erscheint zunächst als spröde harzartige Masse, welche zur Reinigung mit Wasser zu waschen, in verdünnter Sodalösung aufzunehmen, aus dieser (tief gelbbraunen) durch Salzsäure auszufällen und endlich aus heifsem Wasser sowie Alkohol umzukrystallisiren ist. Danach bildet der Körper honiggelbe, bei 124° schmelzende Krystalle. — Das obige Spaltungsproduct des Cörulignols $C_9H_{12}O_2$ scheint die Formel $C_9H_{10}(OH)_2$ zu besitzen, das *Cörulignol* selbst eine Methylverbindung desselben $C_9H_{10}(OCH_3, OH)$ zu sein; wonach dem Acetylderivat die Constitutionsformel $C_9H_{10}(OCH_3, OC_2H_3O)$ zukäme.

Derselbe (1) untersuchte ferner das von Reichenbach (2) so benannte, im *Buchenholztheer* sich vorfindende *Picamar*. Zu seiner Bereitung dienten die über 270° siedenden Fractionen des Buchen- oder besser des *Birkenrindentheers*, welche neben dem Picamar noch das oben beschriebene Cörulignol sowie *Pro-*

(1) Monatsh. Chem. 4, 182; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 511. — (2) Schweigger's Jahrbuch 68, 295 und 350.

pylpyrogallussäure-Dimethyläther (1) enthalten. Dieselben wurden mit 8 Thln. heifser wässeriger Kalilauge von 1,10 spec. Gewicht zusammengebracht, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Massen (ein Gemenge von Picamarkali und der Kaliverbindung des Propylpyrogallussäure-Dimethyläthers) von der Mutterlauge (Cörulignol) durch Auspressen getrennt, von Neuem in verdünnter heifser Kalilauge (1,030 spec. Gewicht) gelöst und auskrystallisiren lassen. Hierbei fällt nur Picamarkali und zwar in Nadeln aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen und durch Salzsäure zu zersetzen sind. Das erhaltene Oel bildet sodann nach dem Rectificiren das reine Picamar, welches farblos, in Wasser wenig, in anderen Mitteln sehr leicht löslich ist, bei 290° (corr.) siedet, bei 15° das spec. Gewicht 1,10228 sowie einen bitteren pfefferminzartigen Geschmack und charakteristischen Rauchgeruch besitzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O_3$, welche die Dampfdichte (gef. 6,41 bis 6,53; ber. 6,32) bestätigte; mit alkoholischem Eisenchlorid färbt es sich intensiv blaugrün. Erhitzt man das Picamar mit concentrirter Salzsäure längere Zeit hindurch im Rohr auf 140°, so spaltet es Methyl (als Chlormethyl) ab, während sich aus der rückständigen braunen Masse *Propylpyrogallussäure* (2) vom Schmelzpunkt 80° gewinnen läfst. Ein gebromtes Picamar liefs sich bis jetzt nicht erhalten; dagegen gelang es, *Diacetylpicamar* $C_{10}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$ aus 1 Thl. Picamar mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid durch Kochen während zwei Stunden am Rückflufskühler darzustellen. Die erstarrte Masse krystallisirt man aus Alkohol um, aus welchem sie in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5 bis 83° erscheint. Dieselbe geht bei der Behandlung mit Brom in ein bei 79° schmelzendes *Dibromdiacetylpicamar* $C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_3$ über, das im Uebrigen wavelliartig angeordnete Nadeln oder Warzen vorstellt. — Die bereits oben erwähnte Kaliverbindung : *Picamarkalium* $C_{10}H_{12}K_2O_3$ läfst sich am besten durch Zusammenbringen heifser alkoholischer Lösungen der Ingredienzen gewinnen; es scheiden sich auf

(1) JB. f. 1878, 585 f. — (2) Daselbst, 586.

diese Weise kugelförmige, bläulich aussehende Gebilde ab, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem alkoholischem Kali, Waschen mit Alkohol und Trocknen beinahe farblose, perlmutterglänzende Blättchen zeigen. Dieselben färben sich an der Luft bald grau und endlich blauschwarz; nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch Wasser sowie Alkohol zerlegen sie sich. Aehnliche Verbindungen scheint das Picamar mit Natron, Ammoniak und Erdalkalien einzugehen. — Durch die oben erwähnte Bildung des Propylpyrogallols als Spaltungsproduct des Picamars, die Abspaltung des Methyls bei der Behandlung mit Salzsäure sowie die Ueberführung in das Diacetylderivat ist die *Constitution* des Picamars der Formel $C_6H_2[C_3H_7, OCH_3, (OH)_2]$ gemäfs anzusehen, mithin als *Propylpyrogallussäure-Monomethyläther* aufzufassen.

Nach G. Niederist (1) ist indefs das wirkliche *Picamar* Reichenbach's nach Untersuchungen an einem Präparat, welches von Letzterem herstammte, nicht Propylpyrogallussäure-Mono-, sondern *Propylpyrogallussäure-Dimethyläther* (2). Ueber die Eigenschaften dieses Aethers ist von Hofmann (2) schon das Nöthige angegeben; es wäre noch hinzuzufügen, dafs Eisenchlorid seine wässerige Lösung röthlich, die alkoholische blaugrün färbt. Das daraus durch heifse Kalilauge von 1,15 spec. Gewicht bereitete (9 ccm auf 5 g Picamar) *Picamarkalium*, welches aus der heifsen Lösung sich in feinen Nadeln abscheidet, krystallisirt aus Alkohol im reinen Zustande in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig sind. Die bereits beschriebene *Acetylverbindung* $C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_3$ wurde von Brezina krystallographisch untersucht, welcher sie monoklin fand. a : b : c = 0,3949 : 1 : 0,5476; η = 96°29,5′; Formen (100), (110), (011), ($\bar{1}$11); Winkel : (100) : (110) = 27°46′, (100) : (011) = 83°57,5′, (100) : ($\bar{1}$11) = 119°39′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 42°57′. Das gleichfalls schon dargestellte *Dibromacetylpicamar* $C_{11}H_{13}Br_2(C_2H_3O)O_3$ fand Brezina prismatisch; a : b :

(1) Monatsh. Chem. 4, 487; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 1140. — (2) A. W. Hofmann, JB. f. 1878, 585 f.

c = 0,9921 : 1 : 1,9330; Formen (010), (001), (101), (111); Winkel : (001) : (111) = 71°59′, (111) : (101) = 42°8′, (111) : ($\bar{1}$11) = 85°5′. Die Axenebene ist parallel (100), die Bisectrix parallel Y.

Aldehyde der Fettreihe.

B. Tollens (1) vervollständigte Seine früheren Angaben (2) über *Darstellung* und *Eigenschaften* des *Formaldehyds* resp. *Oxymethylens*. — Zwischen das Rohr mit den Platinspiralen und den Kühler empfiehlt Er eine nicht gekühlte Vorlage einzuschalten; in dieser sammelt sich eine an Rohformaldehyd relativ reiche (2 bis 3 Proc.) Flüssigkeit an. Die Gewinnung des Oxymethylens durch Verdunsten des Rohformaldehyds mufs bei möglichst niedriger Temperatur und mit vorher möglichst concentrirter Flüssigkeit ausgeführt werden. — Rohes Oxymethylen schmilzt bei 152°; durch Sublimation gereinigtes bei 171 bis 172°. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Oxymethylen, welches mit reinem oder alkalisch gemachtem Wasser in Berührung ist, keinen Sauerstoff auf. Beim Erhitzen mit Magnesia und Wasser auf 130 bis 220°, und wohl eben so beim Erhitzen mit den Alkalien, entstehen aus ihm Methylalkohol, Ameisensäure und *Methylenitan* (3). Das letztere, gewöhnlich durch Erwärmen von Rohformaldehyd mit Baryt auf 55 bis 60° dargestellt, besitzt, wenn es längere Zeit über Schwefelsäure und schliefslich bei 100° getrocknet worden ist, die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; es ist optisch inactiv, gährungsunfähig und löslich in absolutem Alkohol; seine Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung ist ungefähr 1/4 von derjenigen der Glucose und bleibt constant oder wird vermindert, wenn es mit Säuren erhitzt wird. Beim

(1) Ber. 1883, 917: ausführliche Abhandlung : Landw. Vers.-Stat. 29, 355. — (2) JB. f. 1882, 733. — (3) JB. f. 1861, 647.

Kochen des Methylenitans mit Salzsäure oder Schwefelsäure bildet sich keine Lävulinsäure, sondern Milchsäure und scheinbar Dimilchsäure. — Die früher erwähnte, bei 230 bis 250° schmelzende Verbindung konnte aus Kautschuk bis jetzt nicht gewonnen werden, wohl aber aus Rohformaldehyd, welchem eine geringe Menge Acetaldehyd zugesetzt worden war.

Aus W. Tistschenko's (1) Versuchen folgt, dafs *Oxymethylen* beim Erwärmen mit wässerigem *Chlor-*, *Brom-* oder *Jodwasserstoff* zu Ameisensäure und Chlor-, Brom- oder Jodmethyl reducirt wird und zwar, wie es scheint, gemäfs folgender Gleichung : $2 CH_2O + HX = CH_3X + CH_2O_2$.

A. Waage (2) berichtete ausführlicher (3) über die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Propionaldehyd*. — Die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ krystallisirt nach v. Lang aus Aether asymmetrisch: [a : b : c = 1 : 1,1848 : 0,8015; bc = 94°58′; ca = 72°25′; ac = 101°58′; beobachtet 110, 010, 001, 011, 101; vorherrschend 100]; sie ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Alkohol, Chloroform u. s. w. leicht löslich; mit verdünnten Säuren erhitzt zerfällt sie in Propionaldehyd, Methyläthylacroleïn $C_6H_{10}O$ (vgl. S. 958), Ammoniak und *Parvolin* $C_9H_{13}N$. Auch durch Erhitzen auf 200° von $C_{15}H_{29}N_3$, ebenso wie der Laugen, aus welchen es sich abgesetzt hat, läfst sich Parvolin und aufser diesem wohl auch Picolin gewinnen; am reichlichsten erhält man sie durch Erhitzen des aus Ammoniak und Propionaldehyd entstehenden Oeles auf 230° im geschlossenen Rohr. Ob diese Basen mit schon bekannten gleicher Zusammensetzung identisch sind, ist noch nicht entschieden. Das *Parvolin* $C_9H_{13}N$ ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit starkem, aromatischem Geruch und bitterem Geschmack. Sein *Pikrat* schmilzt bei 149°; das *Chloroplatinat* $(C_9H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 188° und krystallisirt in rothen spitzigen, rosettenförmig gruppirten Krystallen. Der corrigirte Siedepunkt des Parvolins ist 198 bis 200° bei 745,5 mm Druck. Im Uebrigen zeigt dieses Parvolin dieselben Eigenschaften, welche Parvolin (4) aus bitumi-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 457. — (2) Monatsh. Chem. **4**. (3) JB. f. 1882, 740. — (4) JB. f. 1854, 495; f. 1861, 502.

nösem Schiefer aufweist. Durch Oxydation des Parvolins mit Kaliumpermanganat wurde eine bei 219° schmelzende *Pyridindicarbonsäure* $C_7H_5NO_4$ erhalten, welche in weifsen mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Ihr *Cadmiumsalz* $C_7H_3NO_4Cd . 4H_2O$ ist ein weifser krystallinischer Niederschlag; über Schwefelsäure oder bei 140° verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Das *Kupfersalz* $C_7H_3NO_4Cu$ scheidet sich aus kochenden Lösungen krystallinisch ab. Mit Eisenvitriol giebt die Säure erst eine rothe Färbung, dann einen braunen Niederschlag; mit Bleizucker eine weifse, in Essigsäure und in Bleizucker unlösliche Fällung. Bei der Destillation mit Aetzkalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und Pyridin; vielleicht ist sie identisch mit *Lutidinsäure* (1). — Das *Picolin* C_6H_7N siedet gegen 160°; sein Chloroplatinat $(C_6H_7N . HCl)_2PtCl_4$ ist hell gelbbraun und wird leicht harzig. — Beim Erhitzen von *Methyläthylacroleïn* $C_6H_{10}O$ mit Ammoniak auf schliefslich 150° bildet sich gleichfalls Parvolin. — Waage's Vorschläge zur Ausführung von Stickstoffbestimmungen nach Dumas enthalten nichts wesentlich Neues.

W. Fossek (2) führt, um reinen, *acetonfreien Isobutyraldehyd* zu erhalten, den flüssigen Aldehyd durch concentrirte Schwefelsäure in die krystallisirte Modification über, wäscht diese mit Wasser und erhitzt sie dann mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade; nach circa einstündigem Kochen ist die ganze Menge des Polymeren in Isobutyraldehyd zurückverwandelt; der letztere siedet bei 63° (0° und 741 mm) und hat die Dichte 0,8057 bei 0°, 0,7898 bei 20°. — Ferner machte Derselbe (3) weitere (4) Mittheilungen über die Producte der Condensation von Isobutylaldehyd durch alkoholisches Kali (2 Thle. 13,5 procentiges). Bei dem Mischen erwärmen sich die Flüssigkeiten spontan bis 60°; nach 12 Stunden wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und Aether

(1) Vgl. die JB. f. 1880, 1127 erwähnte Abhandlung von Weidel und Herzig. — (2) Monatsh. Chem. 4, 660. — (3) Monatsh. Chem. 4, 663. — (4) JB. f. 1882, 740.

versetzt. Letzterer nimmt *Diisopropylglycol* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2$ $CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$ auf; es löst sich leicht in Alkohol, wird auch von Wasser aufgenommen und krystallisirt nach v. Lang monoklinisch [a : b : c = 0,8223 : 1 : 1,9086; ac = 97°30'. Beobachtet: 100, 001, 111, $\bar{1}11$]. Dieses Glycol besitzt einen eigenthümlichen Geruch und kühlenden, an Pfefferminze erinnernden Geschmack; es schmilzt bei 51,5° und siedet bei 222 bis 223° (bei 150 bis 151° unter 25 mm Druck); seine Dampfdichte ist die der Formel $C_8H_{18}O_2$ entsprechende. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus ihm Isobuttersäure; Kaliumpermanganat bewirkt in neutraler Lösung die Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und eines nach Campher riechenden, bei 122 bis 124° siedenden Oeles. — *Diacetyldiisopropylglycol* $C_8H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$ ist eine dickliche, bei 235° siedende Flüssigkeit. — Beim Erwärmen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure entstehen sehr leicht zwei Verbindungen $C_8H_{16}O$; die eine, nach Campher riechende, siedet bei 120 bis 122°; die andere, geruchlose, bei 260 bis 262°. Sie zeigen sich indifferent gegen Silber- und Disulfitlösung; durch Oxydationsmittel werden sie nur schwierig angegriffen. — Ein *Diisopropyljodid* bildet sich bei 6- bis 8-stündigem Erhitzen auf 146° des Glycols mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure. Es wurde nicht rein dargestellt. Mit alkoholischem Kali verseift, liefert es einen farblosen, nach Petroleumäther riechenden Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, vielleicht $(CH_3)_2CHCH=CHCH(CH_3)_2$ (Siedepunkt 116 bis 126°). — Neben Diisopropylglycol entstehen Isobuttersäure und eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, welche in fächerförmigen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 92° erhalten wird. Sie ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, destillirt in hoher Temperatur unzersetzt und liefert ein *Calciumsalz* von der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$.

W. H. Perkin (jr.) (1) untersuchte die Condensationsproducte des *Isobutylaldehyds* durch *alkoh[illegible] Kali*. Er

(1) Chem. Soc. J. 43, 90; vgl.

liefs zuerst 50 Thle. Aldehyd mit 1 Thl. Kalihydrat in alkoholischer Lösung bei Temperaturen, die 30° nicht überschritten, 12 Stunden stehen und erhitzte dann 10 Minuten lang auf 50°. Hierbei entstanden eine *Octylacetessigsäure* $C_{12}H_{22}O_3$ vom Siedepunkt 245 bis 255°, welche unzersetzt destillirt und bei — 10° nicht fest wird, und ein Aldehyd $C_{12}H_{22}O_2$ (ein farbloses stark ätherisch riechendes Oel von brennendem Geschmack; wird bei — 10° nicht fest, reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich langsam mit Natriumdisulfit und nimmt Brom auf). Durch Reduction dieses Aldehyds wurde ein bei 270 bis 275° nicht ganz unzersetzt siedender *Alkohol* $C_{12}H_{26}O_2$ gewonnen, dessen *Acetat* $C_{12}H_{24}O_2(C_2H_3O)_2$ bei 180 bis 190° übergeht. — Wenn der Isobutylaldehyd bei 45° durch doppelt so viel Kali wie oben angegeben polymerisirt und die Mischung schliefslich zum Sieden erhitzt wird, so entstehen die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$ (siehe oben), $C_{16}H_{30}O_3$ (Siedepunkt 190 bis 200°), $C_{20}H_{38}O_4$ (Siedepunkt 223 bis 225°; campherartig riechend, reducirt ammoniakalisches Silber und verbindet sich mit Natriumdisulfit). Die letztere liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° ein bei 240 bis 242° siedendes farbloses Oel $C_{22}H_{40}O_5$; aus diesem entsteht durch Essigsäureanhydrid bei 210 bis 220° die Verbindung $C_{24}H_{42}O_6$ (Siedepunkt 248 bis 252°), welche durch alkoholisches Kali in Essigsäure, Isobuttersäure und den Alkohol $C_{20}H_{40}O_4$ (Siedepunkt 217 bis 232°) zerlegt wird. Aufser den genannten Verbindungen hat Perkin bei dem zweiten Polymerisationsverfahren noch die folgenden erhalten : $C_{24}H_{44}O_4$ (Siedepunkt 250 bis 255°) und $C_{28}H_{48}O_3$ (Siedepunkt 227 bis 229°).

Nach A. Michael und A. Kopp (1) entsteht aus *Aldehyd* und *Chlorzink* (bei 90°) *Kaliumformiat, Dikaliumphosphat, Kaliumacetat* und *Kaliumcarbonat*, als erstes Product stets *Aldol (β-Oxybuttersäurealdehyd)* $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ und erst aus diesem durch Wasserabspaltung *Crotonaldehyd*. Bei Anwendung von kohlens. Kali ist die Ausbeute an Aldol so reichlich, dafs Michael und Kopp

(1) Am. Chem. J. 5, 182.

empfehlen, Aldol auf diese Weise darzustellen; nur mufs man dazu die Reaction unter guter Kühlung verlaufen lassen. Auch Kalihydrat selbst, wenn in verdünnter Lösung angewandt, verwandelt den Aldehyd bei 90° in Aldol, dagegen sind Chlorkalium, salpeters. und schwefels. Kalium ohne Wirkung. Ganz anders wie die Kaliumsalze verhalten sich die Natriumsalze. Diese geben entweder — da sie in concentrirterer Lösung angewandt werden müssen, um überhaupt Umsetzung zu erzielen — Crotonaldehyd, oder lassen den Acetylaldehyd ganz unverändert. Nur bei Anwendung verdünnter Natronlauge wurde Aldol erhalten. Wasserfreie Soda wirkt selbst in mehreren Monaten auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Wird Aldol mit mäfsig concentrirten Lösungen von Chlorzink oder Alkalisalzen erhitzt, so wird es theilweise in Crotonaldehyd, theilweise in höher siedende Oele verwandelt. Crotonaldehyd selbst liefert bei gleicher Behandlung hochsiedende Producte. — Die Versuche wurden, so weit nicht anders angegeben, in geschlossenen Röhren bei 100° ausgeführt. — Aehnliche Versuche mit *Formaldehyd* führten nicht zu wohl definirten Körpern.

A. Wurtz erhielt früher (1) durch Erhitzen von *Aldol* eine neue Modification von Acetaldehyd. Diese Substanz hat Er jetzt etwas genauer untersucht (2). Sie entsteht, aber in sehr wechselnder Menge, bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Aldol auf 170°; am besten ist es, vom festen *Paraldol* auszugehen. Die Producte sind oft stark gefärbt; dann ist von der neuen Substanz nur sehr wenig vorhanden. Der stets vorhandene Crotonaldehyd wird abdestillirt und dann das bei 260 bis 300° Uebergehende in Wasser aufgenommen. Die mit wenig Aether ausgeschüttelte Lösung läfst man im Vacuum verdunsten und gewinnt aus dem Rückstande eine bei 170 bis 175° unter 10 mm Druck siedende Fraction. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ und im Quecksilberdampf auch eine dieser Formel entsprechende Dichte; ihr spec. Gewicht bei 0° ist

(1) JB. f. 1878, 612. — (2) Com

1,0941 bis 1,0953. Aus dieser farblosen dicken Flüssigkeit erzeugt nascirender Wasserstoff β-Butylglycol; Säurechloride bewirken die Bildung ätherartiger Substanzen; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid konnte aus ihr eine bei 275° siedende Verbindung gewonnen werden, welche nach Wurtz vielleicht aus *oxybutters. But lglycol* $CH_3CH(OH)CH_2CH_2$-O-$COCH_2CH(OH)CH_3$ besteht. Ueber die Constitution des isomeren Aldols ist noch nichts Sicheres mitgetheilt.

W. H. Perkin (jr.) (1) hat Seine Untersuchungen über die *Condensationsproducte* des *Oenanthols* (2) fortgesetzt. — Der *Aldehyd* $C_{14}H_{26}O$ gab bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig, mit Silberoxyd und mit dem Sauerstoff der Luft nur Heptylsäure, Hexylsäure und Kohlensäure : $C_{14}H_{26}O + O_6 = C_6H_{13}CO_2H + C_5H_{11}CO_2H + CO_2$, aber nicht die ihm entsprechende Säure $C_{14}H_{26}O_2$. Diese letztere entsteht neben Heptylalkohol, Heptylsäure, dem Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und einer bei 335 bis 340° unter 200 mm Druck siedenden Substanz $C_{28}H_{50}O$, wenn der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate hindurch der Einwirkung alkoholischen Kali's ausgesetzt wird. Sie siedet im Vacuum bei 275 bis 280°. Da 1 Mol. des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ in Schwefelkohlenstofflösung 1 Mol. Brom aufnimmt, so kommt ihm wohl die Formel CH_3-$(CH_2)_5$-CH=C=[-COH, -$(CH_2)_4$-CH_3] zu. Das Bromid resp. dessen Lösung zersetzt sich schon bei 30°. — Wird Oenanthol in essigs. Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht der Alkohol $C_{14}H_{28}O$; wirkt auf die ätherische Lösung des Oenanthols Wasserstoff, der aus Wasser und Natrium entwickelt wird, so bilden sich Heptylsäure, Heptylalkohol und ein *Aldehyd* $C_{14}H_{28}O$, welcher bei 29,5° schmilzt und bei 266 bis 268° siedet. Er verbindet sich langsam mit saurem schwefligs. Natron und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Aufserdem erhält man ein *Oel* $C_{21}H_{40}O$, welches unter 300 mm Druck bei 315 bis 320° siedet. Die Oxydation des festen Aldehyds $C_{14}H_{28}O$ führte zu Kohlen-

(1) Ber. 1883, 210, 1029; Chem. Soc. J. 43, 45, 67. — (2) JB. f. 1882, 741.

säure, Hexyl- und Heptylsäure wenn Chromsäure und Eisessig, zu Hexyl- und Heptylsäure wenn Kaliumpermanganat, zu Hexyl- und Heptylsäure und einer bei 300 bis 310° siedenden *Säure* $C_{14}H_{28}O_2$, wenn Silberoxyd angewandt wurde. Bei successiver Reduction mit Eisessig und Kupferzink und mit Natrium-Aether-Wasser entstand der bereits früher erwähnte *Alkohol* $C_{14}H_{30}O$. — Bezüglich der Constitution der beschriebenen Verbindungen nimmt Perkin Folgendes an. Der Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ ist nach Ihm *β-Heptyl-hexylaldehyd* $CH_3-(CH_2)_4-CH[-(CH_2)_6CH_3]CHO$, welchem die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ entspricht; der mit ihm isomere Alkohol ist ein Hexylquintyl-propylenalkohol $(C_6H_{13})-CH=C(C_5H_{11})-CH_2OH$; der Körper $C_{21}H_{40}O$ hat jedenfalls die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution $CH(C_6H_{13})=C(C_5H_{11})-CH_2-CH(C_5H_{11})-CHO$ und dem Alkohol $C_{14}H_{30}O$ kommt die nachstehende Formel zu : $C_5H_{11}-CH(C_7H_{15})-CH_2OH$.

Derselbe (1) hat auch das bereits von Borodin (2) und Bruylants (3) beschriebene *feste Polymerisationsproduct des Oenanthols* untersucht. Es schmilzt nach Ihm bei 52 bis 53° und zersetzt sich bei der Destillation im Kohlensäurestrom in Oenanthol, den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und eine *Substanz* $C_{28}H_{51}O_3$, welche unter 250 mm Druck bei 330 bis 340° siedet. Letztere entsteht bei rascher Destillation in nur sehr geringer Menge. Wenn das polymere Oenanthol in ätherisch-essigsaurer Lösung durch Natrium reducirt wird, so bildet sich Heptylalkohol und ein *Körper* $C_{21}H_{44}O_2$, der bei 297 bis 300° siedet. — Quantitative Bestimmungen der Destillationsproducte lassen es Perkin wahrscheinlich erscheinen, daſs das polymere Oenanthol sich durch Vereinigung von 4 Mol. gewöhnlichen Oenanthols gebildet habe. — *Acetaldehyd* wird bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünntes *alkoholisches Kali* in Crotonaldehyd und Paraldehyd übergeführt.

S. B. Newbury (4) beschrieb anderen Orts die schon

(1) Ber. 1883, 1033; Chem. Soc. J. **43**, 79. — (2) JB. f. 1872, 452; f. 1873, 476. — (3) JB. f, 1875, 479. — (4) Am. **5**, 112.

früher besprochene Darstellung von *Aldol* und *Crotonaldehyd* (1). — Aus dem *Dichlorpseudobutylen* $CH_3CH=CH-CHCl_2$ (2) erhielt Er durch Brom *Dichlorpseudobutylendibromid* $CH_3CHBrCHBr CHCl_2$ als schwere ölige Flüssigkeit, die sich über 100° zersetzt und durch wässeriges Kaliumcarbonat zersetzt wird; hierbei scheint die Verbindung C_4H_6BrClO (Siedepunkt 115 bis 120°) zu entstehen. — Durch Vereinigung von Brom und Crotonaldehyd entsteht der ölige, nicht destillirbare *Dibrombutylaldehyd* $CH_3CHBrCHBrCHO$, dessen Dämpfe die Schleimhaut heftig reizen.

A. Wurtz (3) hat nachgewiesen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur *Crotonaldehyd* sich unter dem Einflusse wässeriger Salpetersäure zum Theil in harzige Substanzen, zum Theil in *Aldol* $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ und *Dialdan* (4) $C_8H_{14}O_3$ verwandelt.

K. Natterer (5) erhielt *α-γ-Dichlorcrotonaldehyd* $CH_2Cl-CH=CCl-CHO$ durch fünfzehnstündiges Erhitzen auf 100° von *Monochloraldehydhydrat* (6) mit sehr wenig Schwefelsäure. Zur Reinigung wusch Er das Rohproduct mit Wasser und destillirte dann unter 18 mm Druck: bei 86 bis 87° geht die neue Verbindung über. Sie ist leicht beweglich, stark lichtbrechend, wird bei — 30° nicht fest, erstarrt aber im Kohlensäureschnee zu einer glasartigen Masse. Sie besitzt einen scharfen Geruch, löst sich nicht in Wasser und läfst sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Dieser Dichloraldehyd reducirt Silberlösung, giebt mit Kalilauge ein Harz und verbindet sich mit Natriumdisulfit zu $C_4H_4Cl_2O, SO_3NaH$, weifsen, schwerlöslichen Krystallen, welche 3 oder 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus dieser Verbindung läfst sich durch Soda der Aldehyd nicht wieder abscheiden. — *α-γ-Dichlor-α-β-Dibrombutyraldehyd* $CH_2ClCHBrCClBrCHO$ entsteht durch Vereinigung des Dichlorcrotonaldehyds mit Brom. Er ist eine Flüssigkeit, die bei —30°

(1) JB. f. 1881, 598. — (2) JB. f. 1872, 433. — (3) Compt. rend. 97, 1169. — (4) JB. f. 1876, 484; f. 1881, 515. — (5) Monatsh. Chem. 4, 539; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 213. — (6) JB. f. 1882, 735.

dicklich, bei — 78° glasig wird; seine Disulfitverbindung krystallisirt; sein *Hydrat* $C_4H_4Cl_2Br_2O, H_2O$ schmilzt gegen 72°. Durch Sodalösung wird der Aldehyd zersetzt. — *Trichlorbutyraldehyd*, $C_3H_4Cl_3CHO$, aus dem Dichlorcrotonaldehyd und Chlorwasserstoff gewonnen, besteht aus einer schwer beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 78° glasig wird, sich in Wasser nicht löst und kein Hydrat bildet. Durch rauchende Salpetersäure wird dieser Aldehyd zu *Trichlorbuttersäure* $C_3H_4Cl_3CO_2H$ (Schmelzpunkt 73 bis 75°; in 20 Thln. Wasser löslich), Monochloressigsäure, Oxalsäure und Chlorpikrin oxydirt. Bei Oxydation des Dichlorcrotonaldehyds mit rauchender Salpetersäure entstehen die drei zuletzt genannten Körper. — Nach vierwöchentlichem Zusammenstehen des Dichloraldehyds mit Essigsäure und Eisenfeile war derselbe zu Normalbutylalkohol und einem *Crotonylenalkohol* reducirt worden, aus dem mittelst Brom und Wasser *Butenylglycerin* (1) gewonnen werden konnte.

E. Odernheimer (2) erhielt *Furfuraldoxim* (3) $C_4H_3O CHNOH$, indem Er *Furfurol* C_4H_3OCHO mit mehr als 2 Mol. salzs. *Hydroxylamin* und der nöthigen Menge Soda versetzte, das Ganze 12 Stunden an warmem Orte stehen liefs und dann mit Aether extrahirte. Aus Ligroïn krystallisirt die Verbindung in dünnen Nadeln, welche bei 45 bis 56° schmelzen; nach mehrmaligem Schmelzen, nach dem Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischem salzs. Hydroxylamin zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 89°; ebenso, wenn man sie in Natronlauge löst, wieder durch eine Säure abscheidet und dann umkrystallisirt. Alle anderen Eigenschaften des Furfuraldoxims bleiben bei dieser Erhöhung des Schmelzpunkts unverändert; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., nur schwierig in kaltem Wasser; bei 201 bis 208° destillirt es fast unzersetzt. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört, zum Theil unter Bildung von Blausäure; dagegen scheint es gegen Reductionsmittel sehr beständig zu sein. Säuren bewirken in der Wärme Abspaltung von Hydroxylamin. Da das

(1) JB. f. 1881, 597. — (2) Ber. 1883, 2988. — (3) JI 7

Furfuraldoxim selbst bei 140 bis 160° gegen salzs. Hydroxylamin beständig ist, glaubt Odernheimer, dafs es ein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom enthalte : [N(OH)=CH-C=CH-CH=CH]O. — *Salzs. Furfuraldoxim* C_4H_3O CHNOH.HCl, ist ein weifses Krystallpulver, welches an der Luft sehr leicht Chlorwasserstoff verliert. — *Furfuraldoxim-Natrium* $C_4H_3OCHNONa.3H_2O$ scheidet sich in weifsen Schuppen aus, wenn eine ätherische Lösung von Furfuraldoxim mit Natriumalkoholat versetzt wird. Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Lösungen vieler Metallsalze Niederschläge, mit Eisenchlorid eine intensive dunkelrothe Farbe. — *Furfuraldoxim-Aethyläther* $C_4H_3OCHN\text{-}OC_2H_5$ ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. — Mit Anilin, Toluidin u. s. w. bildet das Furfuraldoxim bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe, bläulich schimmernde Lösung. — *Brenzschleimsäure* und *Furfuralkohol* waren auf *Hydroxylamin, Phtalanil* und *Phtalimid* auch auf salzs. Hydroxylamin ohne Wirkung.

A. Lieben und S. Zeisel (1) veröffentlichen eine ungemein ausführliche und umfangreiche Arbeit über die *Condensationsproducte* der *Aldehyde* und ihre *Derivate;* auf die Einzelheiten dieser Untersuchung kann hier nicht eingegangen werden und sei wegen derselben auf die Originale verwiesen. — Die bereits früher (2) von Ihnen beschriebene Verbindung $C_6H_{10}O$, welche sich beim 48stündigem Erhitzen von Propionaldehyd mit dem gleichen Volumen 46procentiger Natriumacetatlösung auf 100° bildet, ist jetzt von Ihnen als *Methyläthylacroleïn (Propylidenpropylaldehyd)* $CH_3CH_2CH=C=[-CH_3, -CHO]$ erkannt worden. Sie ist eine farblose, durchdringend riechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 136,7° bis 137,3° (corr.), absorbirt lebhaft Sauerstoff und verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirenden Substanz; aus dieser wird sie nicht durch Soda, wie es scheint aber durch Baryt wieder

(1) Monatsh. Chem. **4**, 10 bis 87, 531 bis 538; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 110; **88**, 205. — (2) JB. f. 1879, 551; vgl. auch JB. f. 1881, 595, 598.

abgeschieden. Die Verbindung mit Chlorwasserstoff, $C_6H_{10}O.HCl$, ist sehr zersetzlich; beständiger ist das Bromid, ein *Dibromcapronaldehyd*, $C_6H_{10}Br_2O$; er besteht in einem farblosen schweren Oele, welches in der Kältemischung nicht erstarrt; sein Dampf reizt zu Thränen; in Wasser ist er unlöslich, beim Aufbewahren zersetzt er sich allmählich. Mit Natriumdisulfit verbindet sich dieses Bromid zu $C_6H_{10}Br_2O.SO_3NaH.3H_2O$. — Durch Eisenfeile und Essigsäure läfst sich Methyläthylacroleïn, welches sich gegen andere Reductionsmittel ziemlich widerstandsfähig zeigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciren; hierbei entstehen im Wesentlichen *Methylpropylacetaldehyd (Capronaldehyd)*, *Methylpropylcarbincarbinol* (Hexylalkohol) $CH_3-(CH_2)_2-CH(CH_3)CH_2OH$ und ein ungesättigter Alkohol $C_6H_{12}O$. Der *Capronaldehyd*, $C_6H_{12}O$, siedet bei 116° corr., aus seiner Disulfitverbindung wird er durch Soda abgeschieden und hierdurch läfst er sich leicht von Methyläthylacroleïn trennen. Bei der Oxydation entsteht aus ihm *Methylpropylessigsäure* (1), deren Calciumsalz mit 5, 4 und 1 Mol. Wasser zu krystallisiren scheint. Den Siedepunkt (corr.) der Säure bestimmten Lieben und Zeisel zu 194°; den ihres Aethyläthers zu 151°; das spec. Gewicht des Aethers zu 0,8841 bei 0° (auf Wasser von 0° bezogen). — Um den Hexylalkohol von dem gleichzeitig entstandenen ungesättigten Alkohol zu trennen, wurde letzterer durch Erhitzen des Gemisches mit Brom und Wasser in das entsprechende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Glycerin übergeführt. Der Hexylalkohol siedet bei 146,6° (corr.), sein spec. Gewicht bei 0° wurde zu 0,8396 und 0,8375 gefunden; das *Acetat* $C_6H_{13}C_2H_3O_2$ siedet bei 162,2° und hat bei 25° das spec. Gewicht 0,8717. Das *Bromür* $C_6H_{13}Br$ siedet bei 142 bis 145°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch bildet sich neben der schon erwähnten Capronsäure eine geringe Menge von *Methylpropylketon* $CH_3COC_3H_7$. — Das oben erwähnte *Hexylenglycerin* $C_6H_{11}(OH)_3 = CH_3CH_2CH(OH)C\equiv[-OH, -CH_3, -CH_2-OH]$, ist ein farbloses dickliches Liquidum, welches bei 170 bis

(1) Saytzeff, JB. f. 1878, 724; f. 1881, 706.

176° (corr.) unter 753 mm Druck siedet. Das entsprechende *Hexenyltriacetin* $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ siedet unter 21 mm Druck bei 153,8 bis 155,8° (corr.); unter gewöhnlichem Druck geht es bei 270° über, zersetzt sich aber dabei zum Theil. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor konnte aus dem Glycerin ein bei 154 bis 160° siedendes Hexyljodid gewonnen werden. — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, mit Silberoxyd und Wasser und mit Sauerstoff entstehen aus dem Methyläthylacroleïn Methylpropylketon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, *α-Methyl-β-Aethylacrylsäure* und eine *Dioxycapronsäure*. Die letztere, $C_6H_{12}O_4 = CH_3CH_2CH(OH)C(OH)(CH_3)COOH$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die sich in Wasser leicht lösen und bei 150,7° (corr.) schmelzen. Das *Calciumsalz* besitzt die Formel $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 . 3\,H_2O$; in seiner Lösung rufen Silber-, Kupfer- und Bleisalze keine Niederschläge hervor. Die *α-Methyl-β-Aethylacrylsäure (Homotiglinsäure)* $C_6H_{10}O_2 = CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CO_2H$ ist in Wasser wenig löslich, bei 213° (corr.) destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform löst sie sich sehr leicht. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als Oel abgeschieden, welches nach und nach erstarrt; es entstehen alsdann grofse, bei 24,4° schmelzende, monosymmetrische Prismen, die durch v. Lang gemessen worden sind. [a : b : c = 1,4087 : 1 : 0,3847; ac = 104°38'. Formen : 110, 011]. Das spec. Gewicht der Säure ist bei 25° 0,9812, bezogen auf Wasser derselben Temperatur. — Das *Calciumsalz* $Ca(C_6H_9O_2)_2 . 4\,H_2O$ krystallisirt in Warzen oder Nadeln, das *Silbersalz* $AgC_6H_9O_2$ in Nadeln oder Blättchen. Durch Jodwasserstoff oder Zink und Bromwasserstoff wird Homotiglinsäure zu der oben beschriebenen Capronsäure reducirt. — *Dibromcapronsäure*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, ist in Schwefelkohlenstoff schwer löslich; sie schmilzt bei 97,6° (corr.) und krystallisirt nach v. Lang monosymmetrisch [a : b : c = 0,9565 : 1 : 0,5331; ac = 94° 36'; Formen : 001, 110, 011; Spaltbarkeit unvollkommen nach 001]. Sie entsteht durch Vereinigung der Homotiglinsäure mit Brom. Wird sie mit Wasser auf 100° erhitzt, so bilden sich

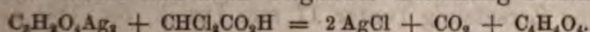
Kohlensäure, Methylpropylketon, Methyläthylacrylsäure, Dioxycapronsäure und ein *Bromamylen* C_5H_9Br vom Siedepunkt 110 bis 115°. — Ferner haben Lieben und Zeisel *Aldehyd* und *Monochloraldehydhydrat* (1) durch vorsichtiges Erwärmen mit einander condensirt und so, allerdings nicht in völlig reinem Zustande, neben anderen zum Theil harzigen Producten, *Monochlorcrotonaldehyd* C_4H_5ClO erhalten, welcher zwischen 148 und 160° siedet. Mit Chlor und Wasser geht derselbe in *Butylchloralhydrat* $C_4H_5Cl_3O . H_2O$ (2) über. v. Lang hat letzteres gemessen : [rhombisch; a : b : c = 0,6486 : 1 : 1,1939; beobachtet (001) : (011) : (111)]. Da das aus diesem Hydrat entstehende *Dichlorpropylen* $C_3H_4Cl_2$ (Siedepunkt 77°) bei der Oxydation reichliche Mengen von Essigsäure liefert, ist für das Butylchloralhydrat die folgende Constitutionsformel anzunehmen : $CH_3CHCl . CCl_2CHO$ und für den Monochlorcrotonaldehyd die nachstehende : $CH_3CH=CClCHO$.

Nach T. Komnenos (3) entstehen beim Erhitzen von *Malonsäure* (1 Mol.) mit *Paraldehyd* (2 Mol.) und *Essigsäureanhydrid* (1 Mol.) auf dem Wasserbade unter Druck Kohlensäure, *Crotonsäure* $C_4H_6O_2$ und *Aethylidendiessigsäureanhydrid* $C_6H_8O_3$; bei Anwendung der dreifachen Menge von Essigsäureanhydrid bildet sich fast keine Crotonsäure, wohl aber *Aethylidendiacetat* $CH_3CH(C_2H_3O_2)_2$ (Siedepunkt 166 bis 168°). Reichlicher gewinnt man Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure (1 Mol.), Eisessig (1 Mol.) und überschüssigem Paraldehyd. — *Aethylidendiessigsäureanhydrid* siedet bei 282 bis 284° und schmilzt bei 46°; aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in feinen weifsen Prismen; in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht, in Petroläther kaum löslich. Seine Dampfdichte entspricht der oben angeführten Formel. Durch Wasser wird das Anhydrid sehr leicht in die *Aethylidendiessigsäure (β-Methylglutarsäure)* $C_6H_{10}O_4 = CH_3CH(CH_2COOH)_2$ verwandelt. Diese krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Schwefel-

(1) JB. f. 1882, 736. — (2) JB. f. 1875, 465, 478. — (3) Ann. Chem. 218, 145.

kohlenstoff in glasglänzenden kurzen Prismen oder dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86°; sie ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich; von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther wird sie nur schwierig aufgenommen. Das *Calciumsalz* $C_6H_8CaO_4$ besteht aus einer leicht löslichen krystallinischen Masse, das *Bleisalz* $2\,C_6H_8PbO_4 . H_2O$ aus rhombischen Nädelchen ($\breve{a} : \bar{b} : \grave{c} = 0{,}6331 : 1 : 0{,}6072$; Formen : $P, \infty P, \infty\bar{P}\infty, \infty\check{P}\infty$). — *Crotonsäure* ensteht überdiefs schon, wenn wässerige Lösungen von *malons. Natrium* oder *Kalium* mit *Aldehyd* erhitzt werden. Essigsäure und *Crotonsäure,* sowie Malonsäure und Crotonsäure reagiren selbst bei 150° nicht auf einander. — Werden *malons. Aethyläther* (1 Mol.), Acetaldehyd (2 Mol.) und Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$ Mol.) zwei Tage in verschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt, so entstehen *Aethylidenmalonsäureäther* und Aethylidendimalonsäureäther. Der erstere, $CH_3CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein farbloses, campherähnlich riechendes Liquidum, welches unter 17 mm Druck bei 115 bis 118° siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,0435 besitzt. Der *Aethylidendimalonsäureäther* $CH_3CH{=}[-CH(COOC_2H_5)_2]_2$ besteht aus einem dickflüssigen, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbarem Oele, welches unter 20 mm Druck bei 209 bis 212° übergeht. Er entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von Malonsäureäther (1 Mol.) und Aethylidenmalonsäureäther. — Die Darstellung der freien Aethylidenmalonsäure ist bis jetzt noch nicht gelungen. Beim Verseifen des Aethers mit Barythydrat entsteht unter anderen eine Säure $C_5H_8O_5$, vielleicht *Hydroxyäthylmalonsäure* $CH_3CH(OH)CH(CO_2H)_2$; bei der Verseifung mit wässerig-alkoholischem Kali bildeten sich Aldehyd, Harz und eine Säure, welche bei der Destillation in Kohlensäure und Aethylidendiessigsäure zerfiel. Eine sich in gleicher Art verhaltende Säure wurde aus dem Aethylidendimalonsäureäther gewonnen. — *Propylidenessigsäure* $CH_3CH_2CH{=}CH\,CO_2H$, aus Malonsäure, Propylaldehyd und Eisessig dargestellt, siedet bei 194 bis 198° und besitzt bei 15° annähernd das spec. Gewicht 0,9922; ihr *Silbersalz* $C_5H_7AgO_2$ ist weifs, voluminös und schwer löslich. Zugleich mit ihr bildet sich *Propylidendi-*

essigsäure (β-Aethylglutarsäure) $CH_3CH_2CH=[-CH_2CO_2H]_2$; sie krystallisirt in kleinen, leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. — Aceton wirkt bei Gegenwart von Eisessig bei 100° nicht auf Malonsäure ein. — Die aus *Methylal* und *Malonsäure* unter dem Einflusse von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure entstehende Säure krystallisirt nicht und liefert auch nicht krystallisirende Salze; aus *Chloral* und *Malonsäureäther* wurde *Trichloräthylidenmalonsäureäther* $CCl_3CH=C=(CO_2C_2H_5)_2$ als farbloses dickflüssiges Oel gewonnen, welches unter 23 mm Druck bei 160 bis 164° siedet; aus *Dichloressigsäure* und *malons. Silber* bildet sich nach folgender Gleichung *Fumarsäure*:



$$C_3H_2O_4Ag_2 + CHCl_2CO_2H = 2\,AgCl + CO_2 + C_4H_4O_4.$$

Nach L. Claisen und F. E. Matthews (1) leiten sich vom *Acetessigäther* zwei Reihen von *Aldehydderivaten* ab; die einen, welche sich mit großer Leichtigkeit bilden, enthalten den Aldehydrest in der Methylengruppe, besitzen also die Formel $CH_3COC(=CHR)CO_2C_2H_5$; die anderen, vorläufig nur von mono- und diäthylirten Abkömmlingen bekannt, enthalten ihn in der Methylgruppe: $CH(=CHR)COCR_2CO_2C_2H_5$. — Im Anschluſs an eine frühere Mittheilung Claisen's (2) beschreiben Sie die folgenden Verbindungen. — *Acetisobutylidenessigäther*, $C_6H_8(C_4H_8)O_3$, ist ein farbloses, bei 219 bis 222° siedendes Liquidum von angenehmem pfefferminzartigem Geruch. — *Acetamylidenessigäther*, $C_6H_8(C_5H_{10})O_3$, siedet bei 237 bis 241° unter geringer Zersetzung; sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 0,9612. — *Acettrichloräthylidenessigäther*, $C_6H_8(C_2HCl_3)O_3$, durch längeres Erhitzen von Chloralanhydrid, Acetessigäther und Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° dargestellt, ist nur im Vacuum unzersetzt destillirbar; er besteht aus einem dickflüssigen farblosen Oel vom spec. Gewicht 1,3420 bei 15°. — *Acetallylidenessigäther* konnte nicht dargestellt werden; *Acetfurfuralessigäther*, $C_6H_8(C_5H_4O)O_3$, wie das Chloralderivat gewonnen, krystallisirt aus Aether und aus Alkohol in grofsen rhombischen Krystallen vom

(1) Ann. Chem. 218, 170; vgl. Chem. Soc. J. 43, 200. — (2) JB. f. 1881, 580.

Schmelzpunkt 62 bis 62,5°, welche von Bodewig gemessen worden sind [a : b : c = 0,4390 : 1 : 0,46454; Formen : 2 P $\breve{\infty}$, $\check{P}$ 2, ∞ P $\bar{\infty}$, ∞ P $\breve{\infty}$, ∞ P; $\check{P}$ 2 : $\check{P}$ 2 = 40°37,5′ und 51°16,5′; Spaltbarkeit gut nach ∞ P $\breve{\infty}$; damit parallel die Ebene der optischen Axen; Doppelbrechung stark]. Unter 30 mm Druck destillirt der Aether bei 188 bis 189°. — *Acetbenzalessigäther (α-Acetzimmtsäureäther)*, $CH_3COC(=CHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, ist frisch destillirt ein farb- und geruchloses, sehr dickflüssiges und stark lichtbrechendes Oel, welches bisweilen sofort, manchmal aber erst nach langer Zeit zu einer grofskrystallinischen, bei 59 bis 60° schmelzenden Masse erstarrt. Bei 295 bis 297° siedet er nicht ganz ohne Zersetzung (unter 17 mm Druck bei 180 bis 182°). In Chloroform löst er sich leicht, in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff nur schwierig; von Petroläther wird er nur in der Hitze aufgenommen. Aus Aether und Alkohol krystallisirt er in rhombischen Tafeln, welche gleichfalls von Bodewig gemessen worden sind. [a : b : c = 0,44698 : 1 : 0,96176; Formen : P, 0 P, ∞ P $\breve{\infty}$, $\frac{1}{2}$ P $\breve{\infty}$, P : P (Basiskante) 45°58,5′; P : P (Polkante an Axe a) 44°8′; Spaltbarkeit nicht nachweislich; optische Axenebene parallel ∞ P $\breve{\infty}$]. In wässerigen Alkalien löst sich der Aether nicht; von englischer Schwefelsäure wird er in der Kälte mit hellgelber, in der Wärme mit dunkelrother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelblichweifser Niederschlag ab, der sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Das *Dibromid* des Aethers, $C_{13}H_{14}O_3Br_2$, schmilzt bei 97 bis 97,5°. Mit Salzsäure liefert der Aether zwei Verbindungen $C_{13}H_{15}ClO_3$; die eine löst sich leicht in Petroläther und krystallisirt daraus in Prismen vom Schmelzpunkt 40 bis 41°; die andere, in Petroläther schwer löslich, krystallisirt in kleinen Rhomboëdern oder triklinen Tafeln, welche bei 71 bis 72° schmelzen. An feuchter Luft zersetzen sich diese Verbindungen. — *Benzalacetäthylessigäther*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, siedet unter 200 mm Druck bei 205 bis 220°. — *Benzalacetdiäthylessigäther*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, siedet bei 16 mm Druck von 200 bis 205°; er erstarrt krystallinisch und schmilzt dann bei 101 bis 102°;

er wurde auch aus der Natriumverbindung des zuletzt beschriebenen Aethers durch Jodmethyl erhalten. Sein *Dibromid* $C_{17}H_{22}O_3Br_2$ schmilzt bei 55°; es ist leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

A. Michael und A. M. Comey (1) erhielten eine *Verbindung* $C_{18}H_{20}O_4$, als Sie eine Lösung von 1 Thl. *Aldehyd* und 1 Thl. *Orcin* in 8 Thln. absoluten Alkohols mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzten. Der anfangs weiſse Niederschlag färbt sich an der Luft schwach gelblich; bei 100° schwärzt er sich; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich; seine Lösung in Alkalien oxydirt sich sehr schnell an der Luft. — Bei 12- bis 24stündigem Kochen von *Chloralhydrat* (5 Thln.), *Resorcin* (10 Thln.) und Wasser (40 Thln.) scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $C_8H_6O_3$ ab. In reinem Zustande sieht diese phenolartige Verbindung weiſs aus; doch oxydirt sie sich ungemein schnell und nimmt dabei eine gelbliche Farbe an. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich allmählich blau, die in Alkali braun. Durch Kaliumpermanganat wird die Verbindung zu Kohlensäure oxydirt; ein Zwischenproduct zu erhalten war nicht möglich. Das *Acetylderivat* $C_8H_4O_3(C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol in weiſsen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 159°; das *Benzoylderivat* $C_8H_4O_3(C_7H_5O)_2$ schmilzt bei 165°. — Aehnliche Verbindungen wurden aus *Chloralhydrat* und *Orcin* gewonnen; das Phenol schmilzt bei 250°, der Essigäther bei 190°.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

E. Paternò und S. Scichilone (2) hatten A. Étard's (3) Angaben über die Oxydation des *Cymols* durch *Chromoxychlorid*

(1) Am. Chem. J. **5**, 349. — (2) JB. f. 1881, 602. — (3) JB. f. 1878, 319; f. 1881, 234.

Schmelzpu
worden
P 2, α
Spalt
sche
der
zin
lir
l

... nun (1), dafs aus ... zwei *Cuminsäurealdehyde* ... und oxydirt sich an der ... Cuminsäure; der andere, ... eine Säure vom Schmelz- ... (= 10 Thln. Schwefelkohlenstoff) ... Schwefelkohlenstoff verdünnt) entl... $C_6H_4CH=[OCrCl_2OH]_2$ und aus ... *...säurealdehyd* $C_9H_{10}O$, eine ölige, ... Flüssigkeit, die an der Luft sehr schnell ... — Aus einem Gemische von *o*- und ... Niederschlag der Zusammensetzung CH_3 ... H_2 und aus diesem ein bei 230 bis 245° ... der Aldehyde $C_{12}H_{16}O$ erhalten. — Aus ... *p-Kresol* bildeten sich chinonartige Körper von ... $C_8H_8O_4$ (aus Phenetol), $C_7H_6O_3$ (aus o-Kresol) und $C_{14}H_{12}O_3$ (aus p-Kresol). — Auch *Styrol* verbindet sich mit Chromoxychlorid.

W. Trzcinski (2) beschreibt als *Melinoïntrisulfosäure* (3) eine Verbindung $C_{24}H_{17}O_3(SO_3H)_3$, welche man am Bequemsten aus dem von Baeyer (4) aus Bittermandelöl und *β*-Naphtol erhaltenen Körper $C_{24}H_{16}O_2$ darstellen kann. 1 Thl. Bittermandelöl, 2 Thle. *β*-Naphtol, 1 Thl. Alkohol und 0,6 Thle. concentrirter Schwefelsäure läfst man in der Wärme auf einander wirken: die beim Erkalten entstehenden Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, getrocknet und nach und nach in die vierfache Menge concentrirter, auf 100° erwärmter Schwefelsäure eingetragen. Man erhitzt dann bis gegen 200°, wobei lebhafte Entwicklung schwefliger Säure stattfindet und fällt danach die Melinoïntrisulfosäure mit Wasser aus. Auch durch $2^1/_2$- bis 3 stündiges Erhitzen von *p-Oxybenzaldehyd* (5 Thln.) mit *β*-Naphtol (12 Thln.) (5) und concentrirter Schwefelsäure (50 Thln.)

(1) Compt. rend. 97, 909. — (2) Ber. 1883, 2835. — (3) μήλινος = orangegelb. — (4) JB. f. 1872, 392. — (5) An Stelle von *β*-Naphtol kann man auch *β*-Naphtolsulfosäure verwenden.

auf dem Wasserbade läfst sich die Trisulfosäure gewinnen. Auf Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung scheidet sich ein orangerother Körper aus, der zur Reinigung in das Kalksalz übergeführt wird. Aus der Lösung desselben fällt auf Zusatz von Salzsäure eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit Melinoïntrisulfosäure, welche bei 120 bis 130° allen Chlorwasserstoff verliert. Die Trisulfosäure ist in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser ziemlich löslich; die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure fluoresciren stark grün. Aus der wässerigen Lösung fällt die Trisulfosäure auf Zusatz von Mineralsäuren in gelblichen Flocken. Bei 300° bleibt die Säure anscheinend unverändert. Die wässerigen Lösungen der melinoïntrisulfos. *Salze* sind farblos; das *Baryum-*, *Blei-*, *Eisenoxyd-* und *Silbersalz* sind schwer löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in farblosen wasserhaltigen Nadeln; bei 300° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_{34}H_{17}O_3(SO_3K)_3$; das *Calciumsalz* $[C_{34}H_{17}O_{12}S_3]_2Ca_3$ (bei 130° getrocknet) krystallisirt gleichfalls in Nadeln, ebenso das analog zusammengesetzte Baryumsalz. Durch Zinkstaub wird die Trisulfosäure in alkoholischer Lösung reducirt; das Reductionsproduct, braunrothe, concentrisch gruppirte, in Alkali lösliche Prismen, ist noch nicht untersucht. — Aus *Salicylaldehyd* und *β-Naphtol* konnte die Melinoïntrisulfosäure nicht erhalten werden; ebensowenig aus *p-Oxybenzaldehyd* und *α-Naphtol* oder *β-Dinaphtol*. — Aus *Salicylaldehyd* (2,5 Thle.), *Phenol* (1 Thl.), Schwefelsäure (0,66 Thln.) und Eisessig (0,33 Thln.) entstand ein *Oxyaurin* $C_{19}H_{14}O_4$ (1).

Nach A. Michael (2) werden Mischungen *aromatischer Aldehyde* mit *Phenolen* (in alkoholischer oder wässeriger Lösung) durch geringe Quantitäten verdünnter Säuren in weifse Harze verwandelt. Das *Resorcin-Benzaldehydharz* wandelt sich durch Einwirkung der Säure zum Theil in zwei krystallinische Verbin-

(1) JB. f. 1876, 465. Liebermann hatte dort gezeigt, dafs der aus Salicylaldehyd, Phenol und Schwefelsäure entstehende Farbstoff der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung ist als Rosolsäure oder Aurin. — (2) Am. Chem. J. 5, 338.

dungen um, von denen die eine mit dem bei 100° getrockneten Harze isomer ist. Aehnlich wie verdünnte Säuren wirken Kalihydrat, Natronhydrat und Kaliumcarbonat auf die Benzaldehydresorcinmischung. Die Zusammensetzung des im Vacuum getrockneten Harzes ist $C_{26}H_{20}O_4 . 3 H_2O$, des im Kohlensäurestrom bei 100° behandelten $C_{26}H_{20}O_4$. Eine Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 . 4 H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln oder Prismen. Auch zwei Acetylverbindungen $C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$ werden beschrieben; die eine ist weifs und amorph; die andere kann aus Xylol in Prismen erhalten werden. Auf die Einzelheiten der zahlreichen, aber nicht zu definitiven Resultaten führenden Versuche sei verwiesen.

C. Paal (1) erkannte die von Ihm früher durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub erhaltene Verbindung (2) als *Hydrobenzoïndiacetat* $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5CH(COCH_3)CH(COCH_3)C_6H_5$ (Schmelzpunkt 134 bis 135°).

B. Priebs (3) erhielt durch Erhitzen von *Nitromethan* mit *Benzaldehyd* auf 160° *Phenylnitroäthylen* (4) : $C_6H_5CHO + CH_3NO_2 = H_2O + C_6H_5CH{=}CHNO_2$; aus *Benzaldehyd* und *Nitroäthan* entstand *Phenylnitropropylen* $C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$ (Schmelzpunkt 64°).

L. Claisen und L. Crismer (5) haben *Benzalmalonsäureäther* $C_6H_5CH{=}C{=}(CO_2C_2H_5)_2$ entweder durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Malonsäureäther und Benzaldehyd auf 150 bis 160°, oder durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in dasselbe dargestellt. Letzteren Falls wurde nach 6 bis 8 Tagen die Salzsäure durch Erwärmen im luftverdünnten Raum und Kohlenstrom entfernt; alsdann rectificirten Sie unter vermindertem Druck. Der Aether ist farb- und fast geruchlos, glycerindick, stark lichtbrechend; bei 15° besitzt er das spec. Ge-

(1) Ber. 1883, 636. — (2) JB. f. 1882, 744. — (3) Ber. 1883, 2591. — (4) *Nitrostyrol*, vgl. JB. f. 1873, 723. — (5) Ann. Chem. **218**, 129; vgl. auch einleitende Bemerkungen von Claisen, Ann. Chem. **218**, 121; ferner JB. f. 1881, 621, 624; f. 1882, 763.

wicht 1,1105. Er destillirt bei 196 bis 200° unter 13 bis 14 mm, bei 215 bis 217° unter 30 mm Druck; kleine Mengen lassen sich bei raschem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck bei 308 bis 312° destilliren. Mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit englischer Schwefelsäure und rauchender Salzsäure mischt sich der Aether. Aus ihm läfst sich durch Verseifen mit Barytwasser *Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH{=}C{=}(CO_2H)_2$ darstellen. Gleichzeitig bilden sich in geringer Menge Kohlensäure und Zimmtsäure, Bittermandelöl und Malonsäure. Von der Zimmtsäure läfst sich die Benzalmalonsäure durch Auskochen mit Benzol und dann mit Chloroform befreien. Bequemer wie aus dem Aether kann man die Säure durch zehnstündiges Erhitzen gleicher Theile Benzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewicht Eisessig auf dem Wasserbad darstellen; beim Erkalten scheidet sie sich krystallisirt ab. Die Benzalmalonsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 195 bis 196° schmelzen; bei 200° findet Zersetzung in Kohlensäure und Zimmtsäure statt : $C_6H_5CHC(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5CH{=}CHCOOH$. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei andauerndem Kochen der Säure mit Wasser ein; jedoch zerfällt sie hierbei hauptsächlich in Benzaldehyd und Malonsäure. In Benzol, Chloroform und Ligroïn ist Benzalmalonsäure so gut wie unlöslich. Ihre *Salze* krystallisiren gut und sind gegen Wasser beständiger wie die freie Säure. Das *Silber*salz $C_{10}H_6Ag_2O_4$ ist ein weifser unlöslicher Niederschlag; die Salze von *Calcium, Blei, Zink, Mangan* und *Cadmium* setzen sich in Krystallen ab; zum Theil erst nach einiger Zeit; das Cadmiumsalz auch aus sehr verdünnter Lösung; Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Ferro- und Aluminiumsulfat geben mit 12 procentiger Lösung von Natriumbenzalmalonat keinen Niederschlag; ebenso Quecksilber- und Magnesiumchlorid. — Durch Natriumamalgam wird Benzalmalonsäure zu *Benzylmalonsäure* (1) $C_6H_5CH_2CH(CO_2H)_2$ (Schmelzpunkt 117°) reducirt. — Durch Brom wird mit Chloroform überschichtete Benzalmalonsäure nicht angegriffen; ihr Natriumsalz

(1) JB. f. 1880, 885.

dagegen setzt sich in wässeriger Lösung mit Brom nach der Gleichung $C_6H_5CHC(CO_2Na)_2 + Br_2 = C_6H_5CHCBrCO_2Na + CO_2 + NaBr$ unter Bildung von *Monobromzimmtsäure* (1) um. — Mit alkoholischem Kali zersetzt sich Benzalmalonsäure unter Bildung von, wie es scheint, *äthoxybenzylmalons. Kalium* $C_{12}H_{12}O_5K_2$. Das entsprechende *Silber*salz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$; das *Baryum*salz besteht aus schwer löslichen Nadeln (benzalmalons. Baryum ist leicht löslich); die freie Säure wurde nicht rein erhalten; sie schmilzt bei 110 bis 120° und geht schon bei dieser Temperatur nach und nach in Benzalmalonsäure über; wahrscheinlich kommt ihr die Formel $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH(COOH)_2$ zu. — *Aethylmalonsäureäther* und *Benzaldehyd* wirken bei Gegenwart von Salzsäure nicht aufeinander. — Zur *Darstellung* von *Malonsäureäther* läfst man 250 g Chloressigsäure, 187 g Kaliumcarbonat und 175 g Cyankalium in 500 g Wasser aufeinander reagiren, dampft schnell soweit ein, dafs die zähflüssige Salzmasse 135° zeigt, läfst unter gutem Umrühren erkalten, pulvert und behandelt die Masse mit Alkohol und Chlorwasserstoff am Rückflufskühler.

A. Baeyer und V. Drewsen (2) haben das aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *Aldehyd* durch Barytwasser oder 2 procentige Natronlauge entstehende Condensationsproduct vom Schmelzpunkt 120 bis 125° näher untersucht (3). Es ist eine *Verbindung* von *Aldehyd* mit *o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd* $C_9H_9NO_4 . C_2H_4O$, welche den Acetaldehyd sehr leicht verliert, aus welcher indessen der andere Component in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte. Aus Aether krystallisirt die Verbindung in grofsen farblosen, nach Haushofer monoklinen Prismen. Die aus ihr, am besten mit Alkohol und Silberoxyd, dargestellte *o-Nitro-β-phenylmilchsäure* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2CO_2H$ ist mit der von Einhorn dargestellten identisch (vgl. diesen Bericht, aromatische Säuren). — Beim Erhitzen der Aldehydverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht sehr leicht *o-Nitrozimmtaldehyd* $C_6H_4(NO_2)CHCHCHO$, welcher in farblosen Nadeln vom Schmelz-

(1) JB. f. 1882, 938. — (2) Ber. 1883, 2205. — (3) JB. f. 1882, 638.

punkt 127° krystallisirt, sich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform löst und bei der Oxydation o-Nitrozimmtsäure, bei der Reduction *Chinolin* liefert. Im Uebrigen besitzt er die Eigenschaften eines Aldehyds.

Nach A. Baeyer und P. Becker (1) condensiren sich *p-Nitrobenzaldehyd* und *Aceton* unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zu *p-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCH_3$, welches bei 58° schmilzt, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroïn und kaltem Wasser nicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser geht es in *p-Nitrocinnamylmethylketon (p-Nitrobenzylidenaceton)* $C_6H_4(NO_2)CH=CHCOCH_3$ (Schmelzpunkt 110°) über, welches auch durch Nitriren von Benzylidenaceton gewonnen werden kann. Behandelt man das Milchsäureketon in heißer wässeriger Lösung vorsichtig mit Kalilauge, so scheidet sich ein mit dem Nitrobenzylidenaceton isomerer Körper als citronengelber krystallinischer Niederschlag ab. Dieselben nennen ihn *p-Nitro-dicinnamylmethylketon;* er schmilzt bei 254°, ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform schwer, in Wasser nicht löslich und liefert, ebenso wie das Milchsäureketon, bei der Oxydation mit Chromsäure p-Nitrobenzoësäure.

J. Petraczek (2) theilte Weiteres über Aldoxime mit (3). — Das *Benzaldoxim* C_7H_7NO geht oberhalb 220° in Benzamid, Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak über; das früher erwähnte feste isomere Benzaldoxim bestand aus einem wahrscheinlich sehr benzamidreichen Gemenge dieser drei Verbindungen. Durch Erhitzen mit Salzsäure kann man das Benzaldoxim in Benzaldehyd und Hydroxylamin zerlegen. — *Benzaldoximnatrium* $C_7H_6NaNO . H_2O$ bildet weiße glänzende Blättchen, ist in Wasser leicht löslich und läßt sich daraus gut krystallisiren. In den Lösungen der Salze schwerer Metalle ruft es charakteristische Niederschläge hervor. — *Salzs. Benzaldoxim*

(1) Ber. 1883, 1968; vgl. JB. f. 1881, 621, 624; f. 1882, 7[illegible] (2) Ber. 1883, 823. — (3) JB. f. 1882, 743.

$C_7H_7NO . HCl$ besteht aus weifsen fettglänzenden Schuppen. — *Benzaldoxim-Methyläther*, $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}CH_3$, ist ein farbloses leichtes Oel von angenehmem Fruchtgeruch, welches bei 190 bis 192° siedet. Durch Salzsäure wird dieser Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzaldehyd und *Methylhydroxylamin*, CH_3NH_2O, zerlegt. Das *salzs.* Salz des letzteren, $CH_3NH_2O . HCl$, krystallisirt in luftbeständigen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 148°. Die freie Base reducirt, im Gegensatz zu Hydroxylamin, alkalische Kupferlösung nicht. — *Benzaldoxim-Aethyläther*, $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}C_2H_5$, ist ein ätherisch riechendes Oel vom Siedepunkt 207,5 bis 209°. Mit Salzsäure zerfällt es analog dem Methyläther, wenn auch weniger glatt; das *salzs. Aethylhydroxylamin* ist sehr hygroskopisch. — Ferner wurden dargestellt: *Benzaldoxim-Propyläther* $C_{10}H_{13}NO$, Siedepunkt 225 bis 226°; *Benzaldoxim-Isobutyläther* $C_{11}H_{15}NO$, Siedepunkt 237 bis 239°; *Benzaldoxim-Allyläther* $C_{10}H_{11}NO$; ein höchst unangenehm riechendes Oel, welches sich nach und nach gelb färbt. — *Isoamylaldoxim* $C_5H_{11}NO$ besteht aus einem farblosen, bei 160 bis 162 siedenden Oele. — *Paraldehyd* und *Metaldehyd* zeigten sich gegen *Hydroxylamin* beständig. — *Benzaldehyd-Natriumdisulfit* besitzt, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_7H_7SO_4Na$.

S. Gabriel und M. Herzberg (1) haben *p-Nitrobenzaldoxim* $C_7H_6N_2O_3$ aus p-Nitrobenzaldehyd und salzs. Hydroxylamin unter Zusatz der nöthigen Menge Alkali dargestellt. Es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 128,5°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aether; Benzol und Petroläther nehmen in der Kälte nur wenig davon auf. Durch Salzsäure wird es in seine Generatoren zurückverwandelt. Dasselbe Aldoxim kann, einer brieflichen Mittheilung P. Friedländer's an die Obigen zufolge, durch Erhitzen von *Dinitrozimmtsäureäther* oder *Dinitrostyrol* (vgl. diesen Bericht, Kohlenwasserstoffe) mit concentrirter *Schwefelsäure* und Eingiefsen der Lösung in kaltes Wasser dargestellt werden. Hier-

(1) Ber. 1883, 2000.

bei entstehen primär Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. — Durch Schwefelammonium wird das Nitrobenzaldoxim zu *p-Amidobenzaldoxim* $C_6H_4(NH_2)CH{=}N{-}OH$ reducirt. Dieses krystallisirt in platten gelben Krystallen, welche in Wasser, Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich sind und bei 124° schmelzen. Während die entsprechende o- und m Verbindung (1) sich unzersetzt in Säuren lösen, geht p-Amidobenzaldoxim in saurer Lösung sehr bald in ein Gemenge von p-Amidobenzaldehyd- und p-Amidobenzaldoximsalz über, welches sich in Form rother Gallerte, oder rother, blauschillernder Nadeln ausscheidet. *p-Amidobenzaldehyd* kann aus diesem Gemenge auf folgende Weise gewonnen werden. Man löst es in heifsem Wasser, setzt Natronlauge hinzu, filtrirt wenn nöthig und zieht dann mit Aether aus. Dieser hinterläfst den p-Amidobenzaldehyd in Form radialfaseriger Krystallmasse, die in Wasser löslich ist und bei 69,5 bis 71,5° schmilzt. Nach einiger Zeit wird er unlöslich und unschmelzbar. Mit Säuren bildet der Aldehyd rothe Salze, welche sehr leicht in basische Salze übergehen. *p-Acetamidobenzaldehyd* $C_6H_4(NHC_2H_3O)CHO$, weifse glänzende Nadeln, schmilzt bei 154,5 bis 155°; aus ihm wurde *p-Acetamidobenzaldoxim* $C_6H_4(NHC_2H_3O)CH{=}N{-}OH$ dargestellt, weifse Blättchen, die bei 205 bis 206° schmelzen.

S. Gabriel (2) erhielt *m-Amidobenzaldoxim* $C_6H_4(NH_2)CH{=}N{-}OH$, indem Er m-Nitrobenzaldoxim mit Eisenvitriol und Ammoniak reducirte. Es schmilzt bei 88°, ist in Säuren und in Alkalien löslich und krystallisirt aus Benzol in feinen verfilzten weifsen Nadeln. Sein leicht zersetzliches, schwer lösliches *Chloroplatinat* $[C_6H_4(NH_2)CHNOH]_2PtCl_6H_2$ scheidet sich in orangegelben Tafeln ab. — *m-Amidobenzaldehyd* konnte in reinem Zustande weder aus dem Benzaldoxim durch Oxydation mit Eisenchlorid, noch aus dem m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen werden. Es

(1) JB. f. 1881, 784; f. 1882, 610; dieser Bericht, diese Seite. — (2) Ber. 1883, 1997; vgl. JB. f. 1882, 460, 746, 748, 918; diesen Bericht : m-Nitrobenzaldoxim und Nitrosomethyl-o-amidobenzol (o-Amidobenzaldoxim).

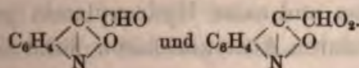
entsteht ein sehr hoch schmelzender, aus Eisessig in Nadeln krystallisirender Körper, dessen Chloroplatinat allerdings den von der Formel $[C_6H_4(NH_2)CHO]_2PtCl_6H_2$ verlangten Platingehalt besitzt und aus dem mit Hydroxylamin m-Amidobenzaldoxim sich darstellen liefs.

R. Wegscheider (1) hat *Isovanillin* $C_8H_8O_3 = C_6H_3$ (COH, OCH_3, OH) durch dreistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° von *Opiansäure* $C_{10}H_{10}O_5$ (4 Thle.) mit Wasser (30 Thle.) und Salzsäure vom spec. Gewicht 1,196 erhalten. Ein geringer Theil der Opiansäure wird nicht angegriffen, ein anderer scheint in *Protocatechualdehyd* $C_6H_3(CHO)(OH)_2$ verwandelt zu werden. Bei Anwendung verdünnterer Salzsäure bleibt der gröfste Theil der Opiansäure unverändert; stärkere Salzsäure und höhere Temperatur bewirken vermehrte Bildung des Protocatechualdehyds. Durch rauchende Salzsäure wird die Opiansäure schon bei 100° in *Methylnoropiansäure* $C_9H_8O_5 = C_6H_2$(CHO, COOH, OCH_3, OH) übergeführt. Das *Kaliumsalz* dieser Säure, $C_9H_7KO_5 . 2 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, gelblichen, verfilzten Nadeln; bei 120° wird es wasserfrei. Aus ihm sowohl wie aus der freien Säure entsteht beim Erhitzen etwas Isovanillin. Dieses letztere krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden, nach v. Lang monosymmetrischen Säulen [a : b : c = 0,637 : 1 : 0,9228; ac = 96°9′; beobachtet : 010, 001, 012, 110, 111; Spaltungsfläche 101]. Es schmilzt bei 116 bis 117°, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; von Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen. In Sodalösung ist Isovanillin nicht löslicher als in Wasser; in Ammoniak und Kalilauge löst es sich leicht und mit gelber Farbe. Seine gelbe oder gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen blutroth. Ueberdiefs ist Isovanillin nur schwer ganz farblos zu erhalten, besonders das mit Opiansäure verunreinigte sieht gelb aus. In der Wärme verbreitet Isovanillin einen an Vanille

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 956; Monatsh. Chem. JB. f. 1881, 990; f. 1882, 927.

und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch. Es sublimirt zum Theil unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und verbindet sich mit Natriumdisulfit.

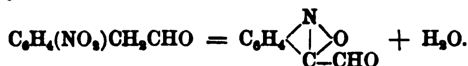
A. Schillinger und S. Wleügel (1) gewannen durch Destillation von *o-Nitrophenyloxyacrylsäure* (2) $C_6H_4(NO_2)C_2H(OH)CO_2H$ mit Wasserdampf oder besser Erhitzen derselben mit dem gleichen Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kreide und nunmehrige Destillation im Dampfstrom ein Gemenge von *Anthranil* (3) C_7H_5NO und *Anthroxansäurealdehyd* $C_8H_5NO_2$. Der letztere ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroïn, aus welchem er in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72,5° sich abscheidet. Er sublimirt unzersetzt, riecht schwach aromatisch und stechend, giebt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak eine rothviolette Lösung, verbindet sich mit Disulfit und röthet fuchsinschweflige Säure. Wird die wässerige Lösung eben erwähnten Gemenges mit Eisenvitriol erhitzt, so bilden sich rothe, in Chloroform lösliche, über 215° schmelzende Nadeln eines basischen Körpers; Anthranil oder Anthroxanaldehyd allein zeigt diese Reaction nicht. Durch Silberoxyd oder Kaliumpermanganat kann Anthroxanaldehyd zu *Anthroxansäure* $C_8H_5NO_3$ oxydirt werden; feine weifse Nadeln, die bei 190 bis 191° unter Zersetzung schmelzen; diese starke Säure löst sich in heifsem Wasser und in Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer. Durch Eisenvitriol wird sie in ammoniakalischer Lösung zu *Isatinsäure* reducirt : $C_8H_5NO_3 + H_2 = C_8H_7NO_3$. — Schillinger und Wleügel geben für Anthroxanaldehyd Anthroxansäure die folgenden Constitutionsformeln :



Wahrscheinlich bildet sich aus der Nitrophenyloxyacrylsäure

83, 2222. — (2) JB. f. 1880, 585. — (3) JB. f. 1882, 749; t, Friedländer und Wleügel.

zuerst Nitrophenylessigsäurealdehyd und dieser zerfällt in den neuen Aldehyd und Wasser :



$$C_6H_4(NO_2)CH_2CHO = C_6H_4\langle {}^{N}_{C-CHO} \rangle O + H_2O.$$

Das Anthranil $C_6H_4\langle {}^{CO}_{NH}$ ist wahrscheinlich durch Umlagerung aus Anthroxan $C_6H_4\langle {}^{CH}_{N} \rangle O$ entstanden. — Durch Wasser bei 200° und durch Destillation mit Kalk wird Anthroxansäure völlig zersetzt.

Ketone (Lactone).

A. C. Ponder's (1) Arbeit über *Condensation* von *Ketonen* und *Aldehyden* wurde bereits besprochen (2).

Nach C. Schramm (3) zerfällt *Isonitrosomethylaceton* $CH_3COC(HNO)CH_3$ beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Bildung von Essigsäure, salzs. Hydroxylamin und *Aethylmethylacetoximsäure* $CH_3C(HNO)C(HNO)CH_3$; die letztere kann auch durch Einwirkung von salzs. Hydroxylamin auf *Nitrosoketon* dargestellt werden; sie schmilzt bei raschem Erhitzen, sublimirt bei 215° und wird der salzs. Lösung durch Aether entzogen. — *Methylpropylacetoximsäure* $CH_3C(NOH)C(NOH)C_2H_5$ (Schmelzpunkt 170°) wurde aus *Isonitrosoäthylaceton* $CH_3COC(NOH)C_2H_5$ und salzs. Hydroxylamin; *Methylbenzylacetoximsäure* $CH_3C(NOH)C(NOH)C_7H_7$ (Schmelzpunkt 180 bis 181°) aus *Isonitrosobenzylaceton* und salzs. Hydroxylamin gewonnen (4). — Diese höher molekularen Acetoximsäuren lösen sich nur in ganz concentrirter Kalilauge, sehr schwierig in Ammoniak und geben,

(1) Chem. News 48, 217. — (2) JB. f. 1881, 624. — (3) Ber. 1883, 177, 180; vgl. JB. f. 1882, 757, 759. — (4) JB. f. 1882, 452. Die Nomenclatur ist nicht consequent durchgeführt.

ebenso wie die Isonitrosoketone, keine Silbersalze. Die Isonitrosoketone verbinden sich dagegen mit Alkalien zu Salzen, deren Lösungen intensiv gelb gefärbt sind. Die Lösung der Acetoximsäure in Alkalien ist farblos. Es existiren also die *Salze* $CH_3COC(NOH)Ag$ (Isonitroacetonsilber) und $CH_3C(NOH)C(NOH)Ag$ (dimethylacetoxims. Silber); die methylirten Verbindungen $CH_3COC(NOH)CH_3$ und $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$ vermögen Silbersalze nicht mehr zu bilden. Vgl. folgendes Referat.

M. Ceresole (1) stellte einige *Aether* der *Isonitrosoacetone* dar (2). — *Isonitrosoacetonmethyläther*, $CH_3COCH{=}N{-}O{-}CH_3$, durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf *Isonitrosoacetonnatrium* erhalten, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, bei —15° nicht erstarrt und bei 115 bis 116° unter minimaler Zersetzung siedet; ihr spec. Gewicht ist dem des Wassers fast gleich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich farblos, in anderen Säuren und in Alkalien ist sie unlöslich, von Wasser wird sie in nur geringem Grade aufgenommen. Die Lösung giebt in der Hitze mit Eisenchlorid eine intensive braunrothe Färbung. Mit Silbernitrat und Ammoniak giebt der Aether keinen Niederschlag, durch Jodwasserstoffsäure wird er lebhaft angegriffen. — *Isonitrosoacetonäthyläther* $CH_3COCH{=}NOC_2H_5$ siedet bei 130° und ist in Wasser leichter löslich wie die vorige Verbindung. — *Isonitrosomethylacetonmethyläther* $CH_3COC(CH_3)NOCH_3$ siedet bei 125°. — *Isonitrosobenzylacetonbenzyläther* $CH_3COC(C_7H_7)NOC_7H_7$ ist ein hellgelbes dickes Oel, welches bei — 15° zähflüssig wird und nur unter völliger Zersetzung siedet. — *Isonitrosoacetonbenzyläther* $CH_3COCHNOC_7H_7$ siedet bei 244°. — Nach Ceresole geben auch die *homologen Isonitrosoacetone Silbersalze*, wenn man zu der Lösung derselben in der nicht ganz äquivalenten Menge Kalilauge Silbernitrat hinzufügt. Diese Silbersalze sind jedoch äußerst unbeständig (3).

(1) Ber. 1883, 833. — (2) JB. f. 1882, 451. — (3) Vgl. vorstehendes Referat.

Nach B. Westenberger (1) erhält man *Isonitrosoïsopropylketon* aus *Isopropylacetessigäther* auf die Weise, dafs man denselben in verdünnter Kalilauge durch anhaltendes Schütteln löst, sodann die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt, stark ansäuert und mit Aether auszieht. In letzterem ist das Rohproduct gelöst, welches zunächst ein braunes, über Schwefelsäure im Vacuum nach einiger Zeit erstarrendes Oel vorstellt. Man krystallisirt später aus Alkohol mehrfach um und erhält dann weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 75°. Sie besitzen die Formel CH_3–CO–C(=NOH)–$CH(CH_3)_2$ und lösen sich leicht in Alkalien, Alkohol sowie Aether, ziemlich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

A. Pinner (2) hat nachgewiesen, dafs das *Mesityloxyd* $C_6H_{10}O$, welches aus Aceton mit Kalk gewonnen ist, sich mit Natriumdisulfit zu derselben Verbindung vereinigt, wie das aus Aceton mit Salzsäure erhaltene Mesityloxyd (3). Ferner hat Er die bei der Destillation von *Rohrzucker* mit *Kalk* (4) entstehenden Producte untersucht und unter anderem gefunden, dafs dabei das Kalksalz einer Säure $C_6H_8K_2O_5$ entsteht. Doch sind die analytischen Resultate und auch die übrigen Angaben noch so wenig genau, dafs in Aussicht gestellte spätere Mittheilungen abgewartet werden müssen *(K.)*.

Ch. Cloëz (5) beschrieb zwei Methoden zur Darstellung von *Pentachloraceton* $CCl_3COCHCl_2$. Entweder liefs Er einen Chlorstrom auf eine fein vertheilte Lösung von Citronensäure in 1,5 Thln. Wasser einwirken; oder Er brachte gut getrocknetes Aceton des Handels mit trocknem Chlor im Sonnenlichte zusammen. Auf letztere Weise läfst sich das Pentachloraceton bequem im Grofsen herstellen. Mit Ammoniak resp. Anilin zerfällt es sehr glatt zu Chloroform und Dichloracetamid resp. Dichloracetanilid. — Ein mit dem gewöhnlichen Pentachloraceton *Isomeres* bildet sich nach Cloëz, wenn *Chlor* im Sonnenlicht

(1) Ber. 1883, 2991; JB. f. 1882, 759. — (2) Ber. 1883, 1727. — (3) JB. f. 1882, 756. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 783. — (5) Bull. soc. chim. [2] 39, 636.

auf *symmetrisches Dichloraceton* $CH_2ClCOCH_2Cl$ einwirkt. Hierbei entsteht eine rauchende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,617 bei 8°, welche sich mit Ammoniak zu Trichloracetamid CCl_3CONH_2 umsetzt, ohne dafs eine Spur von Chloroform entsteht.

Nach C. Willgerodt (1) kommt dem bei 80 bis 81° schmelzenden *Acetonchloroform* (2) die Formel $[(CH_3)_2CO . CHCl_3]_2 . H_2O$ zu. Beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung wasserfrei ab; sie schmilzt dann bei 96°. Auch durch mehrfaches Sublimiren kann sie wasserfrei erhalten werden.

W. Spring (3) untersuchte das *Duplothiaceton;* Er fand, dafs es bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Aceton neben einer Reihe anderer schwefelhaltiger Substanzen entsteht, von denen einige kaum untersucht sind. Methylmercaptan, Isopropylmercaptan, *Oxythiaceton* $C_3H_6S . C_3H_6O$, *Mesitylsulfid* $C_6H_{10}S$, und wahrscheinlich *Thiophoron* $C_9H_{14}S$ treten neben Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction auf. Das Rohproduct wurde zuerst mit Wasserdampf behandelt; der bei 185 bis 210° siedende Theil des Uebergegangenen wurde als Duplothiaceton $(C_3H_6S)_2$ (Siedepunkt 180 bis 185°) weiter verarbeitet. Durch Natriumamalgam entsteht daraus *Isopropylmercaptan* neben einer Verbindung von Duplothiaceton und Mesitylsulfid, die von Wasserstoff nicht angegriffen wird. Salpetersäure bewirkte unter heftiger Reaction die Bildung von Stickstoff, Stickoxyden, Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure, Isopropylsulfonsäure, Methylsulfonsäure; ferner entstand eine *Nitrososulfosäure* $C_9H_{10}SO_3H(NO)_2$ und eine Nitrosulfonsäure. Durch Chlor, bei Gegenwart von Wasser, wurden aus dem Duplothiaceton *Isopropylsulfosäure* und deren Chlorid, ferner zwei Verbindungen C_6H_6SClO und $C_6H_6SCl_2O$ erzeugt.

A. Emmerling und G. Loges (4) weisen jetzt nach, dafs bei der Einwirkung von *Kalihydrat* auf *Traubenzucker* (5)

(1) Ber. 1883, 1585. — (2) JB. f. 1881 [illegible] — (3) Bull. soc. chim. **40**, 66; Belg. Acad. Bull. [3] 5 [illegible] vgl. J[illegible] 514; f. 1875, 268. — (4) Ber. 1883, [illegible]

in der That *Acetol* (1), CH_3COCH_2OH, entsteht und dafs sich dieses höchst wahrscheinlich auch durch Erhitzen von *Rohrzucker* (5 Thle.) mit Kalihydrat (1 Thl.) gewinnen läfst; allerdings liefsen sich bis jetzt im günstigsten Falle nur 60procentige Lösungen von Acetol darstellen.

J. Schramm (2) behandelte *Methyläthylketon* $CH_3COC_2H_5$ (Siedepunkt 78° bei 739,4 mm; spec. Gewicht 0,8045 bei 19,8°) in Benzollösung mit Natrium und erhielt dadurch eine bei 163 bis 165° (729 mm) siedende Verbindung $C_8H_{14}O$ vom spec. Gewicht 0,8547 bei 15,4°; sie ist in Wasser unlöslich, mit Brom verbindet sie sich zu einem schwarzen Oele. Ferner entstanden *Methyläthylpinakon* $C_8H_{18}O_2$ — weifse Nadeln, die bei 28 bis 29° schmelzen und bei 201 bis 203° sieden — sowie eine wahrscheinlich mit Acetonphoron homologe, wie Campher riechende Verbindung $C_{12}H_{20}O$; dieselbe siedet bei 248 bis 253°.

Derselbe (3) fand, dafs sich *Propion* $C_2H_5COC_2H_5$ — obschon langsam — mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O \cdot SO_3NaH$ vereinigt und dafs sich aus ihm durch Soda und Natrium neben Diäthylcarbinol $C_2H_5CH(OH)C_2H_5$ auch *Propiopinakon* $C_{10}H_{22}O$ erhalten läfst. Letzteres schmilzt bei 27 bis 28° und siedet bei 200 bis 220°.

J. Wislicenus (4) erhielt beim Verseifen von *Aethylmethylacetessigäther* $CH_3COC(C_2H_5, CH_3)COOC_2H_5$, (Siedepunkt 200 bis 201°; aus Aethylacetessigäther, Natriumäthylat und Jodmethyl, oder, weniger gut, aus Methylacetessigäther auf analoge Weise) mit 10procentiger Kalilauge *Methyl-β-Butylaceton*, $CH_3COCH(C_2H_5)CH_3$. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, die bei 118° siedet und bei 14,5° das spec. Gewicht 0,8181 (gegen Wasser von 4°) besitzt. In ätherischer Lösung mit Wasser und Natrium behandelt geht dieses Keton in *Methyl-β-Butylcarbinol* $CH_3CH(OH)CH(CH_3)C_2H_5$ — eine farblose dickliche, schimmelig-pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 125 bis 140° —

(1) JB. f. 1880, 714. — (2) Ber. 1883, 1581. — (3) Ber. 1883, 1583. — (4) Ann. Chem. 219, 307.

und in *Methyl-β-Butylpinakon* $C_{12}H_{26}O_2$ = C_2H_5-CH(CH_3)-C(CH_3, OH)-C(CH_3, OH)-CH(CH_3)-C_2H_5 über. Letzteres ist farblos, höchst zähe, mit Wasser nicht mischbar und fast geruchlos; es siedet bei 248 bis 250°. Bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihm ein bei 217 bis 223° siedendes Gemisch verschiedener *Methyl-β-Butylpinakoline* $C_{12}H_{24}O$. — Aus dem Methyl-β-Butylcarbinol läfst sich mit Jodwasserstoff das nicht unzersetzt destillirbare *Methyl-β-Butylcarbinjodür* darstellen. Bei Einwirkung von Zink auf eine essigs. Lösung dieses Jodürs, welche zugleich Wasser und Alkohol enthält, entstehen *Methyl-Diäthylmethan* C_6H_{14}, ein angenehm petroleumartig riechendes Liquidum, welches bei 20° das spec. Gewicht 0,6765 besitzt (gegen Wasser von 4°) und bei 64° siedet; ferner Hexylen, *Methyl-Diäthylcarbinol* $C_6H_{14}O$ (1) (Siedepunkt 122 bis 122,5; Thermometer im Dampf) und ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} vom Siedepunkt 195 bis 197° (corr.). Das zwischen 60 und 70° siedende Hexylen liefert ein Jodür, aus welchem durch Verseifung Methyl-Diäthylcarbinol entstand.

Die Arbeit S. Young's (2) über *α-Aethylvalerolacton* wurde bereits besprochen (3).

V. Meyer und E. Nägeli (4) fanden, dafs das von Butlerow dargestellte *Oxoctenol* (5) $(CH_3)_3C-C_2O_2H(CH_3)_2$ weder von freiem noch von salzs. Hydroxylamin angegriffen wird und Sie glauben deshalb, dafs ihm die folgende Constitutionsformel zukomme: $(CH_3)_3C-\overline{C(OH)-O-C}(CH_3)_2$. — *Benzoylcarbinol* $C_6H_5COCH_2OH$ (6) liefert mit *Hydroxylamin Isonitrosophenyläthylalkohol* $C_6H_5C(NOH)CH_2OH$, der aus Benzol in glänzenden, gegen 70° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Ligroïn ist er unlöslich, in Alkohol, Aether und Wasser löst er sich leicht; auf letzterem rotirt er. In warmen Säuren löst er sich unter Abspaltung von Hydroxylamin.

(1) JB. f. 1878, 378; vgl. die im JB. f. 1879, 361 citirte Abhandlung von Jawein. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 172. — (3) JB. f. 1882, 883, 891. — (4) Ber. 1883, 1622. — (5) JB. f. 1882, 401. — (6) JB. f. 1877, 1623.

W. Städel (1) veröffentlichte Arbeiten über *Benzophenon-derivate* ausführlicher, die zum Theil schon früher besprochen worden sind (2). Die Schmelzpunkte der wichtigsten der beschriebenen Diphenylmethan- und Benzophenonabkömmlinge hat Er in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Die Verbindungen der α-Reihe sind aus *α-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzpunkt 183°), diejenigen der β- und γ-Reihe aus Benzophenon erhalten worden :

	α	β	γ
Dinitrobenzophenon	189 bis 190°	148 bis 149°	189 bis 180°
Diamidobenzophenon	172°	165°	181°
Acetylverbindung desselben	—	226,5°	165,5°
Dioxybenzophenon	210°	161 bis 162°	—
Acetylverbindung desselben	152°	89 bis 90°	—
Benzoylverbindung „	181 bis 182°	101 bis 102°	—
Diamidobenzhydrol	—	128 bis 129°	—
Acetylverbindung „	—	220°	—

Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Derselbe (3) nahm das Verfahren von Hunnius (4) zur Darstellung von *Bromacetophenon* $C_6H_5COCH_2Br$ gegen Möhlau in Schutz (5) und theilte mit, dafs die *Bromide* von *Phenylaceton* $C_6H_5CH_2COCH_3$, *Desoxybenzoïn* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, *Dibenzylketon* $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ und *Isopropylphenylketon* $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ mit Ammoniak reagiren und gut krystallisirende Producte liefern. Ferner schlug Er vor, die Gruppe $C_6H_5COCH_2$ als *Phenacyl*, die Verbindung $C_6H_5COCH_2Br$ als *Phenacylbromid*, $C_6H_4(CH_3)COCH_2Br$ als *Tolacylbromid*, $C_6H_5CH_2COCH_2Br$ als *Benzacylbromid*, $CH_3COCHBrC_6H_5$ als *Phenmethacylbromid* u. s. w. zu bezeichnen. Für die noch unbekannte Verbindung $(-CH_2-CH=)\equiv N$ wird der Name *Amphinitril* empfohlen; ferner für $C_6H_5-(-\overset{\|}{C}-CH_3-)\equiv N$ *α-Phenylamphinitril (Isoindol)* und für $C_6H_5-(-\overset{|}{C}H-CH=)\equiv N$ *β-Phenylamphinitril*. — *Phenacyläthylanilid* nannte A. Weller (6) eine aus *Bromacetophenon* und *Diäthyl-*

(1) Ann. Chem. **218**, 339. — (2) JB. f. 1878, 630; f. 1879, 719. — (3) Ber. 1883, 22. — (4) JB. f. 1877, 628. — (5) JB. f. 1882, 763. — (6) Ber. 1883, 26.

und in *Methyl-β-Butylpinakon* $C_{12}H_{26}O_2$ = $C_2H_5-CH(CH_3)-C(CH_3, OH)-C(CH_3, OH)-CH(CH_3)-C_2H_5$ über. Letzteres ist farblos, höchst zähe, mit Wasser nicht mischbar und fast geruchlos; es siedet bei 248 bis 250°. Bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihm ein bei 217 bis 223° siedendes Gemisch verschiedener *Methyl-β-Butylpinakoline* $C_{12}H_{24}O$. — Aus dem Methyl-β-Butylcarbinol läfst sich mit Jodwasserstoff das nicht unzersetzt destillirbare *Methyl-β-Butylcarbinjodür* darstellen. Bei Einwirkung von Zink auf eine essigs. Lösung dieses Jodürs, welche zugleich Wasser und Alkohol enthält, entstehen *Methyl-Diäthylmethan* C_6H_{14}, ein angenehm petroleumartig riechendes Liquidum, welches bei 20° das spec. Gewicht 0,6765 besitzt (gegen Wasser von 4°) und bei 64° siedet; ferner Hexylen, *Methyl-Diäthylcarbinol* $C_6H_{14}O$ (1) (Siedepunkt 122 bis 122,5; Thermometer im Dampf) und ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} vom Siedepunkt 195 bis 197° (corr.). Das zwischen 60 und 70° siedende Hexylen liefert ein Jodür, aus welchem durch Verseifung Methyl-Diäthylcarbinol entstand.

Die Arbeit S. Young's (2) über *α-Aethylvalerolacton* wurde bereits besprochen (3).

V. Meyer und E. Nägeli (4) fanden, dafs das von Butlerow dargestellte *Oxoctenol* (5) $(CH_3)_3C-C_2O_2H(CH_3)_2$ weder von freiem noch von salzs. Hydroxylamin angegriffen wird und Sie glauben deshalb, dafs ihm die folgende Constitutionsformel zukomme : $(CH_3)_3C-\overline{C(OH)-O-C}(CH_3)_2$. — *Benzoylcarbinol* $C_6H_5COCH_2OH$ (6) liefert mit *Hydroxylamin Isonitrosophenyläthylalkohol* $C_6H_5C(NOH)CH_2OH$, der aus Benzol in glänzenden, gegen 70° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Ligroïn ist er unlöslich, in Alkohol, Aether und Wasser löst er sich leicht; auf letzterem rotirt er. In warmen Säuren löst er sich unter Abspaltung von Hydroxylamin.

(1) JB. f. 1878, 378; vgl. die im JB. f. 1879, 361 citirte Abhandlung von Jawein. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 172. — (3) JB. f. 1882, 883, 891. — (4) Ber. 1883, 1622. — (5) JB. f. 1882, 401. — (6) JB. f. 1877, 1623.

löst sich in Natronlauge und wird aus ihr durch Kohlensäure als bald erstarrendes Oel wieder abgeschieden; dadurch läfst es sich leicht von den anderen angeführten Substanzen trennen. Zur Reinigung kann es mit Wasserdampf destillirt werden. Benzoylaceton schmilzt bei 58° und destillirt unzersetzt, besitzt einen angenehmen, sehr haftenden Geruch und zeigt basische Eigenschaften. Das *Natronsalz* (gelbliche Blättchen) ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich; das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_2Ag$ besteht aus einem weifsen krystallinischen Niederschlag. Mit Eisenchlorid färbt sich das Aceton intensiv bordeauxroth; durch kochende alkalische Laugen wird es unter Bildung von Acetophenon vollständig zersetzt. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu einer öligen Substanz.

Nach F. Grünling (1) krystallisirt *Phenylbutyrolacton* $C_{10}H_{10}O_2$ (Schmelzp. 37°) (2) rhombisch; a : b : c = 0,6106 : 1 : 0,426; beobachtet: (111) P, (120) ∞P̆2, (010) ∞P̆∞, (100) ∞P̄∞, (201) 2P̄∞, (001) 0P, (012) ½P̆∞; (111) : (1$\bar{1}$1) = 38°31′; (111) : ($\bar{1}$11) = 65°24′; Spaltbarkeit unvollkommen nach 0P; optische Axenebene ∞P̆∞.

Nach K. Haushofer (3) krystallisirt *Dibenzoylmethan* $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$ rhombisch; a : b : c = ? : 1 : 1,38; beobachtet: 0P (001), ∞P̄∞ (100), P̆∞ (011); (011 : 01$\bar{1}$) = 71°42′; optische Axe für Roth (100), für Grün (010).

Nach W. H. Perkin (4) entsteht *Diphenylenketonoxyd* C_6H_4=[-CO-,-O-]=C_6H_4 sehr leicht durch Destillation von *Salicylsäure* mit *Essigsäureanhydrid;* nachdem der Ueberschufs des letzteren und die entstandene Essigsäure übergegangen sind, hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, wahrscheinlich Salicylid, der bei weiterem Erhitzen in Kohlensäure und Diphenylenketon zerfällt : C_6H_4=[-O-CO-, -CO-O-]=C_6H_4 = C_6H_4=[-CO-,-O-]= C_6H_4 + CO_2. — Einige *Derivate* des *Diphenylenketons* hat A. G. Perkin (5) beschrieben. *Dinitrodiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6$

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 584. — (2) JB. f. 1882, 958, 963. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 391. — (4) Chem. Soc. J. 43, 35; Ber. 1883, 339; vgl. JB. f. 1877, 652; f. 1881, 775; f. 1882, 768. — (5) Chem. Soc. J. 43, 187.

$(NO_2)_2O_2$ entsteht bei Einwirkung rauchender Salpetersäure oder eines Gemisches concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,45) und concentrirter Schwefelsäure auf Diphenylenketonoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, wie es scheint, neben einem löslicheren Mononitroderivat. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, sublimirbaren Nadeln, schmilzt bei 262° und wird durch Zinn und alkoholische Salzsäure zu *Diamidodiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$ reducirt. Dieses krystallisirt aus Naphta in orangegelben, aus verdünntem Alkohol in rubinrothen Nadeln; verbindet sich mit einem und mit zwei Mol. Salzsäure und giebt dem entsprechend auch zwei *Chloroplatinate* : $[C_{13}H_6(NH_2)_2O_2, 2HCl]PtCl_4$ — feine, schwach gelbe Nadeln — und $2[C_{13}H_6(NH_2)_2O_2 . HCl]PtCl_4$ — rothbraune Nadeln. — *Diphenylenketonoxydisulfosäure* $C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$ bildet sich beim Erhitzen des Ketonoxyds mit Nordhäuser Schwefelsäure. Sie ist sehr leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nädelchen und liefert ein in Wasser relativ schwer lösliches *Baryumsalz* $C_{13}H_6O_2Ba(SO_3)_2 . H_2O$, welches bei 160 bis 170° wasserfrei wird. — *Dibromdiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6Br_2O_2$, durch Erhitzen des Ketonoxyds mit Brom auf 180° gewonnen, besteht aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 212,5 bis 213,5; in einer Bromatmosphäre verwandelt es sich in leicht zersetzliches Additionsproduct. — Bei obiger *Darstellung* des *Diphenylenketonoxyds,* besonders bei raschem Destilliren, entsteht noch eine Verbindung $C_{14}H_8O_3$, die beim Umkrystallisiren des Ketonoxyds aus Alkohol in den Mutterlaugen bleibt. Sie krystallisirt in langen Nadeln, die bei 192° schmelzen; beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht aus ihr eine Säure $C_{14}H_8O_4$, die bei 278° schmilzt, in glänzenden Nadeln sublimirt und ein *Silbersalz* $C_{14}H_7AgO_4$ liefert. Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist noch nichts bekannt.

R. Richter (1) veröffentlichte Seine Arbeiten über die aus *Salicylsäure* entstehenden *Ketone* ausführlicher (2). — Für das

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 273; vgl. die vorhergehende Abhandlung. — (2) JB. f. 1881, 775.

Diphenylenketonoxyd $C_6H_4=[-CO-, -O-]=C_6H_4$ (1) giebt Er jetzt den Schmelzpunkt 173 bis 175° an. — Zur Darstellung des Ketonoxyds empfiehlt Er ein Gemisch von je 20 g salicylsaures Natron und Phosphorsäurephenyläther zu destilliren. Das Destillat besteht aus Phenol, Ketonoxyd, Phenylbenzoësäure (2), Diphenyloxyd (3) und zwei anderen noch nicht untersuchten Körpern; es wird mit verdünnter Natronlauge und Wasserdampf behandelt und dann das Nichtflüchtige und Unlösliche mit Alkohol ausgezogen, wobei Diphenylenketonoxyd in Lösung geht, während ein rother Körper zurückbleibt. Ferner giebt Derselbe die folgenden Bildungsweisen des Diphenylenketonoxyds an : 1) Destillation von phosphors. Phenyläther mit neutralem m- und p-oxybenzoës. Natrium; 2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureätherkalium; 3) Destillation von neutralem und basischem salicyls. Natrium mit Phosphorsäureanhydrid; 4) Destillation von reiner Salicylsäure; 5) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o-phenylbenzoës. Natrium. Durch Zinkstaub und durch Jodwasserstoff wird Diphenylenketonoxyd zu *Methylendiphenyloxyd* $CH_2=(-C_6H_4-)_2O$ reducirt. Wenn letzteres mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und die so entstehende Masse mit kaltem Wasser behandelt wird, so bildet sich eine *Methylendiphenylenoxyd-Phosphorsäure* $(C_{13}H_9O)PO_3$, welche in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 260° krystallisirt. Ihr *Ammoniumsalz* $C_{13}H_9OPO(ONH_4)_2$ krystallisirt in breiten Nadeln; das Silbersalz besteht aus einem voluminösen weifsen Niederschlage. Verdünnte Salpetersäure zerlegt diese Aetherphosphorsäure sehr leicht in Phosphorsäure und Diphenylenketonoxyd; viel schwerer wirken rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure auf sie ein.—Durch schmelzendes Kalihydrat wird Diphenylenketonoxyd schliefslich vollständig in Phenol und Salicylsäure gespalten; unterbricht man das Schmelzen, wenn bei 200° die Masse sich in einen bräunlichen Brei verwandelt hat, löst man darauf in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so scheidet sich *Dioxydi-*

(1) Richter nennt diese Verbindung *Carbonyldiphenyloxyd.* — (2) JB. f. 1878, 814. — (3) JB. f. 1881, 518.

phenylketon (Carbonyldioxydiphenyl, besser : *Dioxybenzophenon)* $C_6H_4(OH)COC_6H_4(OH)$ ab. Aus Ligroïn krystallisirt es in hellgelben glänzenden Blättchen und Prismen, die bei 59 bis 60° schmelzen (1). Bei längerem Behandeln mit Alkohol und Salzsäure wurde diese Substanz nicht ätherificirt; ihr *Kalium*salz $C_{13}H_9O_3K$ krystallisirt in hellgelben rhombischen Blättchen; das *Baryum*salz $(C_{13}H_9O_3)_2Ba$ ist gelb, körnig-krystallinisch, das *Ammonium*salz $C_{13}H_9O_3NH_4$ besteht aus hellgelben Blättchen. Beständiger als diese leicht zersetzlichen Salze ist der *Dimethyläther* $C_{13}H_8O_3(CH_3)_2$; glänzende gelbe klare Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Der *Methyläther* $C_{13}H_9O_3CH_3$, gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 69°, läfst sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge von voriger Verbindung trennen. — *Acetyl-dioxybenzophenon* $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ schmilzt bei 83°; *Benzoyl-dioxybenzophenon* $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$ bei 104°; beide krystallisiren gut. — Durch Oxydation läfst sich das Dioxybenzophenon sehr leicht in Diphenylenketonoxyd zurückverwandeln; durch rauchende Salzsäure in Phenol, Kohlensäure und geringe Mengen von Salicylsäure spalten; rauchende Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor erzeugen aus ihm bei 150 bis 160° Methylendiphenyloxyd und die oben beschriebene Phosphorsäure. Die Producte, welche bei Einwirkung von Natriumamalgam entstehen, wurden nicht näher untersucht. — Durch Natriumamalgam wird Diphenylenketonoxyd zu Diphenylenoxyd und einer bei 200° schmelzenden Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$ reducirt, aus welcher durch Oxydation das Ketonoxyd regenerirt, durch Essigsäureanhydrid bei 170° das Keton neben Methylendiphenyloxyd gebildet wird. — Durch Chromsäure und durch Kaliumpermanganat wird Diphenylenketonoxyd vollständig zerstört. — Die Angaben Richter's über *Brom-*, *Nitro-* und *Sulfoderivate* des *Diphenylenketonoxyds* stimmen im Wesentlichen mit denen Perkin's (vergl. S. 984) überein; Richter beschreibt auch noch ein löslicheres (α-)*Dinitrodiphenylenketonoxyd* $C_6H_3(NO_2)=[-CO-,-O-]=C_6H_3NO_2$, welches in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 150° krystallisirt.— *Oxydipheny-*

(1) Vgl. JB. f. 1881, 519.

lenketon $C_6H_3(OH)=[-CO-]=C_6H_4$ krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelpunkt 91° (1). Es entsteht bei Destillation von neutralem salicylsaurem Natron oder, noch besser, von Salicylsäure-Aethyl- oder Methyläther mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (2). Durch Umkrystallisiren der festen Destillationsproducte aus Alkohol oder Aether läfst es sich leicht rein erhalten. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen aus ihm Benzophenon uud Diphenyloxyd $C_{12}H_8O$ (Schmelzp. 82°); durch Zinkstaub wird es zu Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und einer bei 31° schmelzenden Säure reducirt; gegen andere Reductionsmittel zeigte es sich sehr beständig; ebenso gegen schmelzendes Kali, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid; Chromsäure und Chamäleon bewirken vollständige Oxydation; rauchende Salpetersäure erzeugt die Verbindungen: *Mononitrooxydiphenylenketon* $C_{13}H_7(NO_2)O_2$ (weifse bei 224° schmelzende, auch in Natronlauge lösliche Nadeln), *Dinitrooxydiphenylenketon* $C_{13}H_6(NO_2)O_2$ (Schmelzpunkt 235°) und $C_{12}H_6N_2O_5$ (sehr schwer löslich; Schmelzpunkt 258°). — Monobromoxydiphenylenketon $C_{13}H_7BrO_2$ schmilzt bei 193°. — Die Disulfoverbindung des Oxyketons ist nicht näher untersucht; auch die aus neutralem *salicyls. Kalium, neutralem m- und p-oxybenzoësaurem Natrium* und *Phosphoroxychlorid* entstehenden eigenthümlichen, zum Theil chlorhaltigen Producte sind nicht näher charakterisirt.

Nach M. Wittenberg und V. Meyer (3) wird *Benzil* $(C_6H_5)_2C_2O_2$ (Siedep. 346 bis 348° corr.) durch erhitztes Bleioxyd zu *Benzophenon* verwandelt; *Phenanthrenchinon* $C_{12}H_8C_2O_2$ liefert unter gleichen Umständen *Diphenylenketon* $C_{12}H_8CO$; aus *Benzoïn* $(C_6H_5)_2C_2H_2O_2$ entstehen Benzil und Benzophenon. — Durch *Hydroxylamin* (salzs. Salz mit der äquivalenten Menge Soda) wird in alkoholischer Lösung befindliches *Benzil* in die Verbindung $C_6H_5C(NOH)C_6H_5CO = C_{14}H_{11}O_2N$ übergeführt; sie schmilzt bei 130 bis 131°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich und läfst sich durch Erhitzen mit Holzgeist, salzs. Hydroxylamin und etwas Salzsäure in *α-Diphenyl-*

(1) JB. f. 1881, 775. — (2) Wegen der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. — (3) Ber. 1883, 500.

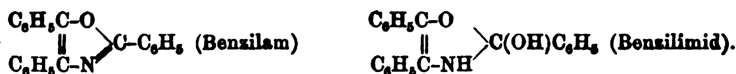
glyoxim $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$ verwandeln. Diese von H. Goldschmidt und V. Meyer (1) dargestellte Verbindung krystallisirt in glänzend weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 237°; sie ist in Natronlauge und auch in Ammoniak löslich; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag. — Aus *Benzoïn* und *Hydroxylamin* erhielten Wittenberg und Meyer die Verbindung $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5CH(OH)C(NOH)C_6H_5$, mikroskopische, bei 151 bis 152° schmelzende Prismen. — Aus *Glyoxal* $C_2H_2O_2$ und *Hydroxylamin* wurde das in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirende, leicht lösliche *Glyoxim* $C_2H_4N_2O_2$ = CH(NOH)-CH(NOH) gewonnen; es schmilzt bei 178, sublimirt leicht und liefert die Silberverbindung $C_2N_2O_2AgH_3$, ein weifses, beim Erhitzen verpuffendes Pulver.

H. Goldschmidt (2) hat *Benzil* mit salzs. *Hydroxylamin*, Weingeist und einer kleinen Menge Salzsäure einige Stunden auf 170° erhitzt und auf Zusatz von Wasser zu der so erhaltenen Lösung ein *β-Diphenylglyoxim* $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$ gewonnen, welches aus heifsem Weingeist in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° krystallisirt. Es ist in Alkohol viel schwieriger löslich, wie das isomere, oben beschriebene α-Diphenylglyoxim, aus dem es sich überdies durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° darstellen läfst. In Aether und heifsem Wasser löst sich die β-Verbindung nur sehr schwierig. — Aus *Phenanthrenchinon* und salzs. *Hydroxylamin* entstand sehr leicht das *Monoïsonitrosophenanthrenchinon* $C_{12}H_8$=[-C(NOH)-CO-], feine gelbe, bei 158° schmelzende Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother, in Natronlauge mit grüner Farbe lösen. Erhitzt man diese Verbindung mit salzs. Hydroxylamin, Alkohol und etwas Salzsäure auf 180°, so bildet sich eine andere, $C_{14}H_8N_2O$ = $C_{14}H_{10}N_2O_2$ — H_2O, lange blafsgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 181°, die sich in Natronlauge nicht lösen und concentrirte Schwefelsäure nicht roth färben. — *Anthrachinon* wird von *salzs. Hydroxylamin* nur äufserst schwierig angegriffen;

(1) Ber. 1883, 1616. — (2) Ber. 1883, 2176.

bei 180° wirken sie unter Bildung von *Monoisonitrosoanthrachinon* $C_{14}H_9NO_2$ auf einander ein, welches gegen 200° sublimirt ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Nach Fr. R. Japp (1) kommt dem *Azobenzil*, welches durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Benzil entsteht, die Formel $C_{21}H_{15}NO$ zu. Es schmilzt nach Ihm bei 115°, siedet unzersetzt und besitzt die der angegebenen Formel entsprechende Dichte. Mit concentrirter Salzsäure zersetzt es sich bei 250° in Benzoësäure, Salmiak und kohlige Substanzen; durch Chromsäuremischung wird es fast quantitativ zu Benzoësäure und Ammoniak oxydirt. Es entsteht aus dem Benzilimid durch Wasserabspaltung : $C_{21}H_{17}NO_2-H_2O = C_{21}H_{15}NO$ und ist identisch mit dem *Benzilam*. — Das *Imabenzil* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sehr glatt in Benzil und Ammoniak : $C_{42}H_{32}N_2O_4 + 2H_2O = 3C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3$. — Nach Japp besitzen Benzilam und Benzilimid wahrscheinlich die durch nachstehende Formeln veranschaulichte Constitution :



Th. Zincke (2) hat die Verbindungen näher untersucht, welche bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Benzil* (oben) entstehen. *Imabenzil* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ bildet sich sehr leicht, neben Benzilimid und Benzilam, durch Einwirkung von 30 procentigem Ammoniak auf Benzil. Es ist ein lockeres weifses, in Aether und Alkohol unlösliches Pulver, schmilzt bei 158 bis 170° und zersetzt sich dabei in Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam und Lophin. Alkoholisches Kali, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Alkohol und concentrirte Schwefelsäure zerlegen das Imabenzil sehr leicht und zwar unter Bildung von Benzilimid, Benzilam und zum Theil von Benzil. Aehnlich reagirt alkoholisches Ammoniak; bei längerer Einwirkung desselben entsteht jedoch

(1) Ber. 1883, 2636; vgl. diesen Bericht, Azobenzil. — (2) Ber. 1883, 889; vgl. JB. f. 1881, 654.

Lophin. Durch concentrirte Salpetersäure wird Imabenzil nitrirt; durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt. — *Benzilimid* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ läfst sich am besten durch vorsichtiges Behandeln von Imabenzil mit alkoholischem Kali, oder durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100° darstellen; es krystallisirt in langen weifsen seideglänzenden Nadeln, die bei 137 bis 139° schmelzen. Durch Essigsäureanhydrid und durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Hitze in Benzilam übergeführt, durch Chromsäuremischung zu Benzoësäure oxydirt. — *Benzilam* $C_{42}H_{32}N_2O_2$ krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 113 bis 114°; aus Aether-Alkohol erhält man es in grofsen gelben rhombischen Krystallen mit deutlichen Domenflächen. In heifser Essigsäure und heifsem Essigsäureanhydrid löst es sich unzersetzt; von Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt. Mit dem Benzilam identisch ist das Laurent'sche *Azobenzil*.

F. Jourdan (1) zeigte, dafs *Benzil* durch alkoholisches *Cyankalium* schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Benzoïn* $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$ reducirt wird; daneben entstehen Benzaldehyd und Benzoësäureäther. Die Reaction wurde sowohl mit Aethyl- wie mit Methylalkohol ausgeführt. Jourdan glaubt, dafs das Benzoïn durch Wirkung des Cyankaliums auf Benzaldehyd, und nicht direct aus Benzil entstanden sei; geringe Mengen des Cyankaliums genügen überdies, um beträchtliche Quantitäten von Benzil umzuwandeln. Der Alkohol kann auch durch starke Sodalösung, das Cyankalium durch Cyanammonium ersetzt werden; freie Blausäure dagegen wirkt nicht auf Benzil ein. — *Furil* (2) verhält sich ähnlich wie Benzil; aus ihm bilden sich *Furfurol, Brenzschleimsäureäther* und wahrscheinlich *Furoïn*. — Aus *Phenanthrenchinon* entsteht unter dem Einflusse alkoholischen Cyankaliums eine amorphe, gelbe Substanz. — *Isatin* $C_8H_5NO_2$ wird unter gleichen Bedingungen von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen.

(1) Ber. 1883, 658. — (2) JB. f. 1882, 742.

B. J. Burton (1) hat die von Zinin (2) dargestellte Verbindung von *Benzil* mit *Blausäure* $C_{14}H_{10}O_2.(CNH)_2$ einige Wochen hindurch mit Eisessig-Bromwasserstoff bei 0° stehen lassen und dadurch eine Krystallisation von *bromwasserstoffs. Diphenylweinsäureamid* $[C_6H_5\dot{C}(OH)CONH_3Br]$-$[C_6H_5$-$\dot{C}(OH)CONH_2]$ und eine Lösung erhalten, aus der sich auf Zusatz von Wasser und kohlens. Ammoniak *Diphenylweinsäureamid* selbst abschied. Letzteres wird bei 150° dunkler und ist bei 230° völlig geschmolzen; es ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und in Aether wenig oder gar nicht löslich. Aus heifser Salzsäure krystallisirt das Amid; durch heifse Natronlauge wird es unter Zersetzung gelöst; die alkalische Lösung färbt sich beim Kochen tief roth. — Das *Bromhydrat* schmilzt bei 185° unter Zersetzung; durch kohlens. Natrium kann aus ihm das Amid dargestellt werden.

Auch Fr. R. Japp und N. H. J. Miller (3) haben die Einwirkung von Blausäure auf Benzil untersucht. In alkoholischer Salzsäure liefsen Sie die genannten Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken und erhielten dann auf Zusatz von Wasser eine halbfeste Substanz, die aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}N_2O$. Neben diesem indifferenten Körper bilden sich geringe Mengen einer stickstoffhaltigen, bei 185° schmelzenden Säure. — *Phenanthrenchinonhydrocyanid* $C_{14}H_8O_2(HCN)_2$, aus Phenanthrenchinon und wässeriger Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, die sich sehr leicht, unter Verlust von Cyanwasserstoff, bräunlich-roth färben. Durch kochendes Wasser wird das Hydrocyanid zersetzt; dagegen läfst es sich aus heifser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine *Verbindung* $C_{16}H_{11}NO$, welche aus Benzol in seideglänzenden, bei 241° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In Alkalien und alkalischen Carbonaten

(1) Ber. 1883, 2232. — (2) Ann. Chem. 34, 189. — (3) I 2416.

löst sie sich; aus dieser Lösung scheiden Säuren eine Verbindung $C_{16}H_{13}NO_2$ ab, die aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 183° krystallisirt. Japp und Miller finden es für nicht unwahrscheinlich, daſs die Constitution dieser Säure durch die Formel $(-C_6H_4-\overset{\shortparallel}{C}-COOH)\equiv(-C_6H_4-\overset{\shortparallel}{C}-CH_2NH_2)$ auszudrücken sei; die Verbindung $C_{16}H_{11}NO$ wäre dann das entsprechende Lactam oder Lactim.

Fr. R. Japp und R. C. Tresidder (1) haben *Nitrile* auf *Benzil*, welches in dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst war, bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lassen und gefunden, daſs sich 1 Mol. des Diketons sowohl mit 1 als auch mit 2 Mol. des Nitrils unter Wasseraufnahme vereinigt. — Aus *Benzil* und *Propionitril* entstand die Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$: $C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_3H_5N + H_2O = C_{20}H_{22}N_2O_3$; sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzil, Propionsäure und Ammoniak. — Aus *Benzil* und *Benzonitril* wurden zwei Verbindungen erhalten; die eine, $C_{28}H_{22}N_2O_3$: $C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_7H_5N + H_2O = C_{28}H_{22}N_2O_3$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schiefen, bei 168° schmelzenden Prismen; die andere, in Alkohol unlösliche, $C_{28}H_{21}NO_3$: $2\,C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_5N + H_2O = C_{28}H_{21}NO_3 + C_6H_5CO_2H$, wird aus Benzol in mikroskopischen rechteckigen Prismen gewonnen; sie schmilzt bei 225°. Durch Salzsäure wird diese Substanz bei 150° in Benzil, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt. — *Phenanthrenchinon* und *Nitrile* lieferten unter obigen Bedingungen keine faſsbaren Producte.

C. Gräbe (2) hat das *Dinitrocarbodiphenylenoxyd* (3) mit Zinn und Salzsäure zu *Diamidocarbodiphenylenoxyd* $C_{13}H_6O_2(NH_2)_2$ — gelbe, sublimirbare Nadeln — reducirt und aus diesem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° ein *Dioxydiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6O_2(OH)_2$, ein *Isomeres* des *Euxanthons*, dargestellt (4). Es krystallisirt aus Aether und

1883, 2653. — (2) Ber. 1883, 862. — (3) JB. f. 1877, 652. — 1883, 768, 1154.

Alkohol und sublimirt in gelben Nadeln, schmilzt über 330° und ist im übrigen dem Euxanthon sehr ähnlich. — Im *Jaune indien* findet sich stets freies Euxanthon neben euxanthins. Salzen, ebenso in manchen Sorten von *Purré* (rohes Jaune indien).

H. Klinger (1) untersuchte von Neuem (2) die Einwirkung von *Natriumamalgam* auf ätherisches *Benzoylchlorid* und fand, daſs in der That hierbei, neben anderen zum Theil amorphen, zum Theil in Aether schwer löslichen, bei 242 bis 244° schmelzenden Substanzen, das schon von Brigel (2) beschriebene *Isobenzil* $(C_7H_5O)_n$ (Benzoyl) entsteht. Wenn die Mutterlaugen des Isobenzils, oder das Rohproduct direct destillirt werden, bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen von Benzil. — *Isobenzil* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und Nadeln, aus Aether in compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich einmal flache Nadeln ab, die sich beim Trocknen, unter lebhafter Bewegung der ganzen Krystallmasse, in Blättchen verwandelten. Mit alkoholischem Kali zeigt Isobenzil sehr schön die Benzilreaction; durch Acetylchlorid wird es wohl gelöst, aber auch bei längerem Erwärmen damit nicht angegriffen. Durch Brom erleidet Isobenzil eine Spaltung in Benzil und Benzoylbromid gemäſs folgender Gleichung : $(C_7H_5O)_4 + Br_2 = C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_6H_5COBr$. — Läſst man Benzoylchlorid direct auf Natriumamalgam einwirken, oder erwärmt man Benzoylchlorid mit Quecksilber und Natrium, so erfolgen heftige Reactionen; die Producte derselben geben bei der Destillation Benzil.

H. Schwarz (3) berichtigte und erweiterte Seine früheren Angaben (4) über die *Pyrokresole*. Nach neueren Analysen und Dampfdichtebestimmungen sind sie isomer mit Ditolyl- resp. Dibenzylketon; es kommt ihnen also die Formel $C_{15}H_{14}O$ zu. Die *Pyrokresoloxyde* besitzen die Formel $C_{15}H_{12}O_2$; das aus α-Pyrokresoloxyd entstehende Nitroproduct ist ein *Tetranitropyrokresoloxyd* $C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$; das α-Pyrokresol selbst lie-

(1) Ber. 1883, 994. — (2) JB. f. 1865, 328. — (3) Ber. 1883, 2141. — (4) JB. f. 1882, 714.

fert ein bei 215° schmelzendes *Dibrompyrokresol* $C_{15}H_{12}OBr_2$ (weifse derbe Blättchen), wahrscheinlich neben einer löslicheren Monobromverbindung. Gegen Jodwasserstoff und Phosphor zeigte sich Pyrokresol bei 180° beständig; unter gleichen Umständen wird α-Pyrokresoloxyd zu α-Pyrokresol reducirt. Natrium, welches mit dem α- oder γ-Oxyd und Toluol erhitzt wird, überzieht sich mit einer blauen Schicht.

E. Louise (1) hat *Benzoylmesitylen* $C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_3$ aus Benzoylchlorid (2 Thle.), Mesitylen (12 Thle.) und Aluminiumchlorid (0,3 bis 0,4 Thle.) dargestellt. Es destillirt bei sehr hoher Temperatur und zeigt sehr leicht das Phänomen der Ueberschmelzung. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; es krystallisirt in weifsen, bei 29° schmelzenden Krystallen.

G. Kauffmann (2) erhielt die *Triacetylverbindung* von *β-Naphtolaldehyd* (3), indem Er ihn mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck einige Stunden erhitzte. Diese Verbindung, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)CH(OC_2H_3O)_2$ krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 124°; sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt sie in ihre Componenten. Bei der Destillation zersetzt sie sich zum Theil in Essigsäureanhydrid und *β-Naphtocumarin* $C_{10}H_6=[-O-CO-C_2H_2-]$. In reichlicherer Menge erhält man dieses durch 2½ stündiges Erhitzen von Natriumacetat, β-Naphtolaldehyd (je 1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thle.) auf 180°. Es krystallisirt in glasglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°; seine wässerige Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz und riecht in der Wärme schwach nach Cumarin. Aus seiner gelben Lösung in verdünnten Alkalien wird es durch Säuren wieder abgeschieden. Durch concentrirte Kalilauge dagegen, besonders beim Erhitzen damit unter Druck auf 170°, wird es in *Naphtocumarsäure* $C_{10}H_6(OH)CH=CHCO_2H$ verwan-

(1) Compt. rend. **96**, 499. — (2) Ber. 1883, 683. — (3) JB. f. 1882, 751.

delt, welche aus einem hellgelben, in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslichem Krystallpulver besteht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Nach R. Fittig (1) werden nicht nur die sogenannten *Delta-Lactone*, sondern auch die eigentlichen *Lactone* beim Kochen mit Wasser in die entsprechenden Oxysäuren verwandelt; die letzteren allerdings nur insoweit, als die Oxysäure nicht wieder in das Lacton zurückgeführt wird. Durch geringe Mengen von Salzsäure scheint die Umwandlung der eigentlichen Lactone ganz verhindert zu werden.

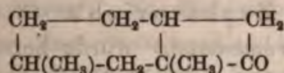
Campher.

J. Kachler und F. V. Spitzer (2) erhielten, als Sie *Campher* in trocknen sauerstofffreien Lösungsmitteln mit *Natrium* behandelten, eine Salzmasse, aus welcher durch Säuren *Camphersäureanhydrid* $C_{10}H_{14}O_3$ und eine bei 141° schmelzende Substanz abgeschieden wurden.

A. Reuter (3) hat die Producte der Einwirkung von *Chlorzink* auf *Campher* (4) untersucht und Seine Erfahrungen in einer lesenswerthen Abhandlung mitgetheilt, auf deren Details verwiesen sei. Er constatirte das Vorhandensein von *o-Kresol*; aus den in Natronlauge unlöslichen, bei 180 bis 185° siedenden Theilen des Destillats stellte Er Sulfosäuren dar, von denen eine gut krystallisirt und ein bei 127° schmelzendes Amid liefert; aus den Sulfosalzen wurden zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$, *α-* und *β-Laurol* (5) „abgesprengt"; α-Laurol siedet bei 190 bis 191° und liefert bei der Oxydation p-Xylilsäure; β-Laurol geht bei 184 bis 186° über und kann zu Xylilsäure oxydirt werden.

(1) Ber. 1883, 373. — (2) Monatsh. Chem. 4, 494; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 74. — (3) Ber. 1883, 624. — (4) JB. f. 1867, 700; f. 1869, 458; f. 1878, 648. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 649.

Auch H. E. Armstrong und A. K. Miller (1) haben die Einwirkung von *Chlorzink* (2 Thle.) auf *Campher* (1 Thl.) untersucht. Nach Ihnen entstehen dabei *Phoron* $C_9H_{14}O$, *Carvacrol* $C_6H_3(CH_3, C_3H_7)OH$, *m-Cymol, Dimethyläthylbenzol (Laurol)* $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5$ und *Tetramethylbenzol*. — m-Cymol siedet bei 176°; es liefert eine Sulfosäure, welche ein sehr schwer lösliches, wasserfreies Barytsalz und sehr gut krystallisirende Kalium- und Natriumsalze (+ 1 Mol. Wasser) giebt. Auch Armstrong und Miller fanden, dafs Laurol zu p-Xylilsäure $C_9H_{10}O_2$ oxydirt wird; es bildet nach Ihnen zwei Sulfosäuren. — Das Tetramethylbenzol ist mit dem von Bielefeldt und Jacobsen untersuchten identisch (2). — Bei Einwirkung von *Jod* auf *Campher* entsteht kein Cymol, wohl aber Carvacrol, ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Dimethyläthylbenzol und das *Tetramethylbenzol* $C_6H_2(CH_3)_{4\ [1,2,3,5]}$. — Aus *Phosphorsäureanhydrid* und Campher entstand nur Cymol; bei Anwendung von *Schwefelphosphor* auch *m-Methylisopropylbenzol*, Tetramethylbenzol und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. — Durch nachstehende Constitutionsformel des *Camphers* sucht Armstrong die Entstehung der vorerwähnten Kohlenwasserstoffe aus demselben zu erklären :



Ueber die von P. Cazeneuve (3) aufgefundenen isomeren *Monochlorcampher* wurde bereits berichtet (4). Jetzt theilte Er mit (5), dafs die normale Modification durch nascirenden Wasserstoff in Campher zurückverwandelt wird; ebenso beim Erhitzen mit Natronkalk; bei Rothgluth bilden sich auch Kohlenwasserstoffe und Phenol. Durch alkoholisches Kali dagegen wird er je nach der Dauer der Einwirkung bei 93° in Campher oder in Borneol übergeführt; nebenbei entstehen wahrscheinlich Camphersäure und Oxycamphersäure. Gegen concentrirte

(1) Ber. 1883, 2255. — (2) JB. f. 1879, 373. — (3) Bull. soc. chim. [2] **39**, 116. — (4) JB. f. 1882, 769. — (5) Bull. soc. chim. [2] **39**, 501, 503; Compt. rend. **96**, 589.

Schwefelsäure zeigt sich Monochlorcampher beständig; wird er mit der 4fachen Menge rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht, neben Oxydationsproducten, ein *Monochlornitrocampher* $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)O$; durch Wasser ausgefällt, mit Ammoniak behandelt und aus Alkohol umkrystallisirt besteht er aus weifsen prismatischen Nadeln, die sich in Wasser nicht lösen. Er ist linksdrehend: [a]j = —6°2′, schmilzt bei 95° und zersetzt sich über 100° vollständig. Nascirender Wasserstoff erzeugt aus ihm Nitrocampher. — Durch Salpeterschwefelsäure wird der Monochlorcampher bei niederer Temperatur nicht angegriffen, bei höherer dagegen vollständig zerstört. — Einen in Prismen vom Schmelzpunkt 93 bis 94° krystallisirenden *Monochlorcampher*, welcher gegen alkoholisches Alkali beständig ist, gewannen R. Schiff und P. Piluti (1) durch Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zu Camphersäure oxydirt; gleichzeitig entstehen der oben beschriebene *Monochlornitrocampher* und eine mit diesem *isomere* löslichere Verbindung vom Schmelzpunkt circa 110°. — *Chlorcamphocarbonsäure* wurde durch Einleiten von Chlor in alkalische Lösungen von Camphocarbonsäure (2) erhalten.

Ueber V. v. Zepharovich's (3) krystallographische Messungen der *Dibromcampher* wurde bereits berichtet (4).

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (5) entsteht *β-Dibromcampher* (6) in reichlicher Ausbeute, wenn man Monobromcampher mit dem 1½fachen Gewichte der theoretischen Menge Brom 6 bis 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 110 bis 120° erhitzt; *α-Dibromcampher* dagegen, wenn nur die theoretische Menge Brom und sehr geräumige Röhren angewandt werden; zur Darstellung desselben erwärmt man am zweckmäfsigsten Monobromcampher mit der theoretischen Menge Brom und Chloroform am Rückflufskühler. — Dieselben (7) untersuchten

(1) Ber. 1883, 887. — (2) JB. f. 1873, 632. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 587. — (4) JB. f. 1882, 772. — (5) Monatsh. Chem. 4, 480; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 183. — (6) JB. f. 1882, 772, 773. — (7) Monatsh. Chem. 4, 554; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 228.

auch das Verhalten der *Dibromcampher* gegen Salpetersäure. Aus der α-Modification bildeten sich: 1) ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger, in Wasser unlöslicher Körper $C_{24}H_{33}BrN_4O_{12}$, der aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88° krystallisirt; 2) *Camphoronsäure* $C_9H_{12}O_5 . H_2O$ (1); 3) *Hydrooxycamphoronsäure* $C_9H_{14}O_6$ (2); 4) *Tetrabromkohlenstoff* CBr_4 (Schmelzpunkt 94°) und 5) *Monobromdinitroäthan*, welches indessen nicht rein erhalten werden konnte, da es sich sehr leicht unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff zersetzt (3). *Kaliumbromdinitromethan* $CKBrN_2O_4$ krystallisirt nach v. Zepharovich asymmetrisch [a : b : c = 0,7845 : 1 : 0,6619; (bc) = 77°15′; (ac) = 117°4′; (ab) = 98°49′; 0P : ∞P$\breve{\infty}$ = 80°8′; 0P : ∞P$\bar{\infty}$ = 115°54,5′; ∞P$\bar{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 93°30′]. — Der aus β-Dibromcampher entstehende *Dibromnitrocampher* (4) $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ krystallisirt in farblosen, nach v. Zepharovich rhombischen, bei 130° schmelzenden Nadeln [a : b : c = 0,8474 : 1 : 0,5684; ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$ > ∞P$\bar{2}$]. Durch Reduction entsteht aus ihm *Amidocampher* $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ (5).

Dieselben (6) beschrieben ferner den schon früher erwähnten (7), aus β-Dibromcampher dargestellten *Oxycampher* $C_{10}H_{16}O_2$ genauer. Er löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen; das *Natriumsalz* $C_{10}H_{15}NaO_2$ ist eine weifse krystallinische Masse; das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba . 4H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Bei Oxydation mit Chromsäure und mit Salpetersäure entstand aus ihm auch Hydrooxycamphoronsäure. — *Mononitrooxycampher* $C_{10}H_{15}NO_4$ krystallisirt nach v. Zepharovich in monosym-

(1) JB. f. 1871, 644; f. 1872, 567; f. 1880, 453, 878. — (2) JB. f. 1878, 641; f. 1880, 878. — (3) Kachler und Spitzer glauben, dafs das von Losanitsch JB. f. 1882, 521 beschriebene *Dibromdinitromethan* ein Gemenge von Tetrabromkohlenstoff und Bromdinitromethan gewesen sei. Dem gegenüber hält Losanitsch, Ber. 1883, 2730, seine Angaben völlig aufrecht; Er glaubt, dafs auch in der von Kachler und Spitzer beschriebenen Substanz Dibromdinitromethan vorgelegen habe. — (4) JB. f. 1882, 773. — (5) JB. f. 1880, 727. — (6) Monatsh. Chem. 4, 643. — (7) JB. f. 1882, 773.

metrischen Zwillingen [a : b : c = 0,7617 : 1 : 0,4310; β = 89°18,5′; ∞P2; P∞ > ∞P∞; ∞P; ∞P∞; 2P∞; — P∞; Zwillingsebene ∞P∞]. Durch Zinn und Eisessig wird er in einen *Monoamidooxycampher* übergeführt, dessen *salzs. Salz* $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2HCl$ in Blättchen vom Schmelzpunkt 250° krystallisirt; das *Chloroplatinat* hat die Formel : $2[C_{10}H_{15}(NH_2)O_2 . HCl]PtCl_4$.

B. Rizza (1) beschrieb einen *Campher*, $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{16}H_{26}O$, der sich im Oele des wilden Rosmarin findet (*Ledum palustre*). Er schmilzt bei 103 bis 104°.

K. Kügler (2) beschrieb den *Maticocampher* $C_{12}H_{20}O$, welcher aus dem rechtsdrehenden, ätherischen Oele der Blätter von *Piper angustifol.*, Ruizet Pavon (Maticoblätter) gewonnen werden kann. Er schmilzt bei 94°, krystallisirt nach Hintze hexagonal, trapezoëdrisch-tetardoëdrisch, zeigt schwache Doppelbrechung und negative Circularpolarisation. Mit Salzsäure färbt er sich violett, blau, grün; mit Schwefelsäure gelb, roth, violett.

Zur *Darstellung* von *Borneol* $C_{10}H_{18}O$ empfehlen C. L. Jackson und A. L. Menke (3) *Campher* (1 Mol.) in der 10 fachen Menge Alkohol zu lösen und ein Drittel mehr wie die berechnete Menge *Natrium* (2 Mol.) hinzuzufügen. Der Alkohol wird, nachdem letzteres aufgebraucht, abdestillirt; hierauf fällt man das Borneol durch Wasser aus. Auch in feuchtem Toluol wird Campher durch Natrium zu Borneol reducirt.

Chinone.

A. Hebebrand und Th. Zincke (4) ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von *Ammoniak* auf *Chinon* wohl-

(1) Ber. 1883, 2311 (Ausz.); Petersb. Acad. Bull. **28**, 449. — (2) Ber. 1883, 2841. — (3) Am. Chem. J. **5**, 270; Am. Acad. Proc. 1882, 93. — (4) Ber. 1883, 1555.

charakterisirte Producte zu erhalten. Die Reaction zwischen trockenem Ammoniak und Chinon scheint nach der Gleichung: $3\,C_6H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_9NO_4 + C_6H_4(OH)_2$ zu verlaufen, während bei Gegenwart von Aether die dem Schema: $2\,C_6H_4O_2 + NH_3 = C_6H_5NO_2 + C_6H_4(OH)_2$ entsprechende Umsetzung stattzufinden scheint. — Durch Einwirkung *salpetriger Säure* auf *Dianilido-Chinon* $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$ (1) entstehen Substanzen von ungefähr der Zusammensetzung $C_6HO_2[NO(NHC_6H_4NO_2)_2]$; bei ihrer Zersetzung durch Alkalien bilden sich o- und p-Nitranilin. — Auch *o-* und *p-Ditoluido-Chinon* $C_6H_2O_2(NHC_7H_7)_2$ wurden dargestellt (1). — Auf weitere Angaben über resultatlose Versuche mit diesen Verbindungen sei verwiesen. — D. v. Hagen und Th. Zincke (2) beschrieben *Anilidoderivate* des *Toluchinons*. — *Dianilidotoluchinon* $C_7H_4O_2(NHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 232 bis 233°; es bildet sich in alkoholischer Lösung; in essigsaurer Lösung dagegen entsteht vorwiegend ein *Trianilid* $C_7H_4(NC_6H_5)O(NHC_6H_5)_2$ *(Dianilido-toluchinon-anilid)*, welches bei 167° schmilzt. Neben beiden findet sich in geringer Menge *Anilidotoluchinon* $C_7H_5O_2(NHC_6H_5)$ vom Schmelzpunkt 144 bis 145°. Nur das Trianilid bildet wohlcharakterisirte Salze, die in Wasser meistens sehr schwer löslich sind. Das *Chloroplatinat* $(C_{25}H_{21}N_3OHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in glänzenden dunklen Prismen. — *Anilidooxytoluchinon* $C_7H_4O_2(OH)NHC_6H_5$, aus dem Dianilid durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure gewonnen, besteht aus tiefblauen Nadeln, die sich bei 250° zersetzen. Mit Basen bildet es Salze; eine Alkyl- oder Acetylverbindung desselben konnte nicht erhalten werden. — *Anilidoäthoxytoluchinonanilid* $C_7H_4O(NC_6H_5, NHC_6H_5, OC_2H_5)$ bildet sich neben *Anilidooxytoluchinonanilid* $C_7H_4O(NHC_6H_5, NC_6H_5, OH)$ beim Behandeln des Trianilids mit alkoholischer Schwefelsäure. Erstere Verbindung, rothe, seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 115 bis 116° und besitzt basische Eigenschaften; letztere ist eine schwache Säure; sie krystallisirt in bräunlichen Nadeln und läfst sich durch Verseifen der ersteren darstellen; sie zersetzt

(1) Aus den Componenten bereitet. — (2) Ber. 1883, 1558.

sich auch beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — *Anilido-methoxytoluchinonanilid* $C_7H_4O(NC_6H_5, NHC_6H_5, OCH_3)$ schmilzt bei 131°, die entsprechende *Isobutyl*verbindung bei 117°. — *Dioxytoluchinon* $C_7H_4O_2(OH)_2$, durch Verseifen von Anilidooxytoluchinonanilid mit verdünnter Kalilauge dargestellt, krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 177°. — Auf Details dieser Untersuchung sei verwiesen.

Nach Th. Zincke (1) reagiren *Chinone* sehr leicht mit *Phenylhydrazin*; die aus *Benzochinon, Toluchinon, Thymochinon* und Halogenderivaten des Benzochinons gewonnenen Substanzen sind harzig oder ölig; aus α- und *β-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, α-Oxynaphtochinon* und dessen Aethyläther, aus *Oxythymochinon* entstehen krystallisirende Verbindungen; *Anthrachinon* dagegen bleibt unangegriffen. — *β-Naphtochinon-Phenylhydrazin* $C_{10}H_6O{=}C_6H_5N_2H$ krystallisirt aus Alkohol in tiefrothen, goldig glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 138°; Salze scheint es nicht zu bilden; von concentrirter Schwefelsäure wird es, ohne verändert zu werden, mit violettrother Farbe gelöst. Ein *Acetylderivat* schmilzt bei 120°. Obiges Chinonhydrazin bildet sich, wenn β-Naphtochinon mit salzs. Phenylhydrazin bei Gegenwart von verdünntem Alkohol oder Essigsäure zusammentrifft. — *Phenanthrenchinonhydrazin* $C_{20}H_{14}N_2O$, breite rothe Nadeln, schmilzt bei 165°. Neben diesen Verbindungen bilden sich auch andere, wie es scheint sauerstofffreie.

B. Scheid (2) zeigte, daſs *Benzochinon* und *Phosphorchlorür* ungemein heftig auf einander reagiren. Mit Wasser zersetzen sich die Phosphor und Chlor enthaltenden Einwirkungsproducte zu *Monochlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 104°) und *Dichlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 164°), die sich überdies auch zum Theil direct bei der Reaction zu bilden scheinen. — *Hydrochinon* und *Phosphorchlorür* setzen sich zu einem Gemenge der Verbindungen $C_6H_4(OPCl_2)OH$ und $C_6H_4(OPCl_2)_2$ um; in seine Bestandtheile konnte dasselbe nicht zerlegt werden; durch Wasser wird aus ihm Hydrochinon regenerirt, während Natriumalko-

(1) Ber. 1883, 1563. — (2) Ann. Chem. 218, 195.

holat die Aether $C_6H_4(OH)-OP(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_4(OP[OC_2H_5]_2)_2$ zu erzeugen scheint. — Aus *Phosphoroxychlorid* und *Chinon* bildet sich bei Temperaturen bis 100° ein Product, aus dem durch Wasser Monochlorhydrochinon gewonnen werden kann; war die Temperatur über 100° gestiegen, so findet sich auch Dichlorhydrochinon. Aufserdem entsteht ein in Wasser löslicher, grün-schwarzer Körper $C_{24}H_{16}O_8$. — *Chloracetyl* und *Chinon* setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung : $C_6H_4O_2 + 2 C_2H_3OCl = C_6H_3Cl(OC_2H_3O)_2 + HCl$ zu *Monochlordiacetylhydrochinon* um, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 99° krystallisirt und sich unzersetzt sublimiren läfst. Es kann auch aus *Monochlorhydrochinon* und *Acetylchlorid* dargestellt werden. — Durch diese Resultate hält sich Scheid für berechtigt, anzunehmen, das Chinon sei *Glycidphenol* $C_6H_3(=O_{[2,3]}, OH_{[4]})$. — Demnach müfste Hydrochinon zu den o- oder m-Verbindungen gehören; über diese Consequenz läfst sich Scheid nicht aus. — Ferner stellte Scheid *Diacetylhydrochinon* aus Hydrochinon und *Acetylchlorid* dar und constatirte, dafs es sich auch durch Erhitzen von *Chinon* und *Essigsäureanhydrid* bis über 200° gewinnen läfst (1). — Auf Versuche, aus Monochlordiacetylhydrochinon mit Hülfe von Acetaten ein *Triacetyl-trioxybenzol* zu gewinnen, sei verwiesen. — Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird *Monochlorhydrochinon* tiefgehend zersetzt. — Beim Erhitzen von Chinon für sich auf 150 bis 170° oder mit luftfreiem Wasser auf 100° wird es völlig zerstört; letzteren Falls entstehen auch Hydrochinon und Chinhydron. — Bei Einwirkung von *Phosgenäther* und *Sulfurylhydroxylchlorid* auf *Chinon* und *Hydrochinon* wurden wohlcharakterisirte Substanzen nicht erhalten. — O. Hesse (2) machte einige kritische Bemerkungen zu dieser Abhandlung. Er zeigte, dafs *Chinon* durch wässeriges *Natriumacetat* schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chinhydron und Hydrochinon verwandelt wird.

(1) JB. f. 1879, 582; f. 1881, 635. — (2) Ann. Chem. **220**, 365.

Nach F. Grünling (1) krystallisirt *Monochlorchinon* (Schmelzpunkt 57°) (2) rhombisch : a : b : c = 0,4699 : 1 : 1,7064. Beobachtet: (011) P̆∞, (101) P̄∞, (001) 0P, (010) ∞P̆∞; (011) : (01$\bar{1}$) = 59°36′; 101) : (10$\bar{1}$) = 30°48′. Ebene der optischen Axen (100). Da *Chinon* selbst monosymmetrisch krystallisirt mit a : b : c = 1,0325 : 1 : 1,7100, β = 79°0′, so hat sich durch die Chlorirung nur die Axe a geändert und die Symmetrie in die rhombische verwandelt.

S. Levy (3) erhielt *m-Dichlorchinon* (4) auch durch Oxydation von *m-Dichlor-p-phenylendiamin* (5) mit chroms. Kalium und Schwefelsäure und sieht darin einen Beweis für die Formel $C_6O_{2[1,4]}Cl_{2[2,6]}H_{2[3,5]}$. Das Dichlorchinon krystallisirt nach Ihm rhombisch [a : b : c = 0,7127 : 1 : 2,027; beobachtet P̆∞, 2P̆∞, 0P; (001) : (011) = 63°44′; (12$\bar{2}$) : (122) = 109°1′]. *Diacetyl-m-dichlorhydrochinon* $C_6O_2H_2Cl_2(OC_2H_3O)_2$ schmilzt bei 66,5°, die *Benzoyl*verbindung $C_6O_2H_2Cl_2(OC_7H_5O)_2$ bei 105°. — Durch Brom wird m-Dichlorchinon sehr leicht in *m-Dichlor-m-dibromchinon* $C_6O_{2[1,4]}Cl_{2[2,6]}Br_{2[3,5]}$ (6) übergeführt. Letzteres krystallisirt nach Grünling monosymmetrisch und ist isomorph mit Tetrachlor- und Trichlorbromchinon [a : b : c = 1,445 : 1 : 3,0286; β = 74°31′; beobachtet 0P, ∞P, + P∞, + 2P∞]. — *m-Dichlor-m-dibromhydrochinon* $C_6O_2H_2Cl_2Br_2$ krystallisirt monosymmetrisch und ist isomorph mit Tetrachlor- und Trichlorbromhydrochinon [a : b : c = 2,9760 : 1 : 2,7813; β = 77°22′; beobachtet 0P, ∞P∞, – P, + P∞].

G. Schultz und H. v. Knapp (7), ebenso wie G. Schultz und Neuhöffer (8) hatten gefunden, dafs *Trichlorchinon* und *Anilin* sich zu *Dianilidomonochlorchinon* umsetzen, während nach R. Schmitt und M. Andresen (9) bei dieser Reaction *Dichlorchinondianilid* entstehen sollte. M. Andresen (10) weist nun nach, dafs letztere Angaben in der That richtig sind; selbst

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 581. — (2) JB. f. 1881, 630. — (3) Ber. 1883, 1444. — (4) JB. f. 1867, 614; f. 1870, 629. — (5) JB. f. 1874, 747. — (6) JB. f. 1879, 431. — (7) JB. f. 1881, 637. — (8) JB. f. 1877, 473. — (9) JB. f. 1881, 639. — (10) J. pr. Chem. [2] 28, 422.

bei einem Ueberschuſs an Anilin entsteht nur die Dichlorverbindung, die sich überdies auch sehr leicht aus *Tetrachlorchinon* und *Anilin* gewinnen läſst. Die Umsetzungen verlaufen nach den Gleichungen : $2 C_6Cl_3HO_2 + 3 C_6H_5NH_2 = C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2 + C_6Cl_3H(OH)_2 + C_6H_5NH_3Cl$; $C_6Cl_4O_2 + 4 C_6H_5NH_2 = C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2 + 2 C_6H_5NH_3Cl$. Letzterenfalls bilden sich auch geringe Mengen von Tetrachlorhydrochinon. Dichlorchinondianilid schmilzt und sublimirt bei 285 bis 290°; durch Natronlauge wird es unter Zersetzung gelöst. — Zur Darstellung von *Trichlorchinon* empfiehlt Andresen salzs. Trichlor-p-amidophenol (1) mit unterbromigs. Natron zu oxydiren; *Tetrachlorchinon* stellte Er durch Erhitzen von Trichlorchinon mit rauchender Salzsäure auf 130° und Oxydation des hierbei entstehenden Hydrochinons mit Salpetersäure dar. — Nach Ihm kommt überdies dem *Dichlorchinondianilid*, aus dem ein Nitrosoderivat nicht erhalten werden konnte, vielleicht die Formel $C_6Cl_2O_2=(-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-)$ zu. — Bei der Einwirkung von Anilin auf *Trichlorchinonchlorimid* (2) entsteht auch das in Alkohol und besonders in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche *Monochlordianilidophenylchinonimid*, $C_6HCl[(NHC_6H_5)_2, -N(C_6H_5)-O-]$, welches in braunen elastischen Nadeln vom Schmelzpunkt 195° krystallisirt. Es liefert sehr leicht eine allerdings sehr unbeständige Nitrosoverbindung; beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht aus ihm das in glänzend rothen Nadeln krystallisirende *Natriumsalz* $C_6HCl[(NHC_6H_5)_2, ONa, NNaC_6H_5]$, welches schon durch Alkohol in das Chinonimid zurückverwandelt wird. Heiſse alkoholische Salzsäure spaltet das Chinonimid in *Monochlorchinondianilid* und Anilin $C_6ClH[(NHC_6H_5)_2, -N(C_6H_5)O-] + H_2O + HCl = C_6ClH(NHC_6H_5)_2O_2 + C_6H_5NH_3Cl$. Das Monochlordianilid krystallisirt in kleinen flimmernden Blättchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe lösen. — Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung von *Trichlorchinonchlorimid* entsteht neben Chlorbenzol ein flockiger gelber Körper,

(1) JB. f. 1880, 732; f. 1881, 639. — (2) JB. f. 1881, 639.

der sich mit Wasser zu Trichlorchinon und Salmiak zersetzt: $C_6H_2Cl_4NO + H_2O = C_6Cl_3H(O_2) + NH_4Cl$. Trichlorchinonimid und wässerige Salzsäure lieferten Trichlorchinon, Salmiak und Tetrachlorchinon; ähnlich wirkt Bromwasserstoff.

R. Seifert (1) reducirte *Dijod-p-nitrophenol* (2) zu *Dijod-p-amidophenol*, dessen *salzs. Salz* in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 221,5° krystallisirt. Durch Oxydation dieses Salzes mit Chlorkalk entstand *Dijodchinonchlorimid* $C_6H_2(J_2, NOCl)$, welches bei 123° schmilzt. — Durch Oxydation von schwefels. Dijod-p-amidophenol mit Kaliumchromat läfst sich sehr leicht *Dijodchinon* $C_6H_2J_2O_2$ gewinnen, goldgelbe glänzende Blattchen, die bei 177 bis 179° schmelzen. — *Dijodhydrochinon* $C_6H_2J_2(OH)_2$ krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 144 bis 145°.

R. Nietzki (3) gab nachstehende Vorschrift zur Darstellung von *Nitranilsäure* (4) $C_6[(OH)_2(NO_2)_2O_2]$. Zu einem auf —8° abgekühlten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (je 5 Thle.) fügt man gepulvertes Diacetylhydrochinon (1 Thl.) mit der Vorsicht, die Temperatur nie über —3° steigen zu lassen. Wenn sich eine Probe in Eiswasser völlig löst und mit Alkali schmutzigbraun färbt, giefst man das Ganze auf Eisstücke und übersättigt es unter Kühlung mit Kalilauge oder einer Kalihydrat enthaltenden Natronlauge. Nach 12 Stunden filtrirt man das nitranils. Kalium ab und reinigt es durch Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Kalilauge. — Aus Chinon konnte Nitranilsäure nicht dargestellt werden. — Durch salzs. Zinnchlorürlösung wird das Kaliumsalz zu *Tetraoxynitroamidobenzol* $C_6(OH)_4(NO_2)NH_2$ reducirt, welches sich in violett schimmernden Nadeln abscheidet; es läfst sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren; in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es unlöslich, durch Wasser, Säuren, Alkalien erleidet es Zersetzung. Nimmt man die Reduction in der Wärme vor, so entsteht eine farblose Flüssigkeit; wird die-

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 437. — (2) JB. f. 1867, 617; f. 1873, 414. — (3) Ber. 1883, 2092. — (4) JB. f. 1877, 647; f. 1882, 898.

selbe mit Zink, dann mit Eisenchlorid versetzt, so scheiden sich grün schillernde Blättchen eines *Diimidodihydroxychinons* $C_6[(HO)_2, O_2, -NH-NH-]$ ab; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind dieselben unlöslich. — Auch Nietzki kritisirt die von Scheid aufgestellte Chinonformel abfällig (vgl. Seite 1003).

G. Spica und O. Magnanimi (1) stellten aus Tribromtoluchinon (2) mit Kaliumcarbonat *Oxydibromtoluchinon* $C_7H_3Br_2(OH)O_2$ dar. Es krystallisirt in rothen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln.

Nach H. Schulz (3) existirt nur ein einziges *Oxythymochinon* und dieses schmilzt bei 166 bis 167° (4). Er stellte es durch Erhitzen von *Dimethylimidothymochinon (Thymochinondimethylimid)* $C_{10}H_{11}O_2N(CH_3)_2$ mit verdünnter Salzsäure dar. Das Imid entsteht sehr leicht, neben Thymohydrochinon, bei Einwirkung von *Dimethylamin* auf alkoholisches *Thymochinon*: $2C_{10}H_{12}O_2 + NH(CH_3)_2 = C_{10}H_{11}O_2N(CH_3)_2 + C_{10}H_{12}(OH)_2$; es scheidet sich auf Zusatz von Wasser in Form schwarz-violetter Oeltropfen ab; man nimmt es mit Aether auf; zur Reinigung kann es mit Wasserdampf destillirt werden. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. — Die *Salze* und *Aether* des Oxythymochinons sind wenig charakteristisch; mit Anilin liefert es *Oxythymochinonanilid* $C_6O_2(OH, NHC_6H_5, CH_3, C_3H_7)$, schwarz-violette, bei 134 bis 135° schmelzende Nadeln, aus denen heifse alkoholische Schwefelsäure Anilin und Dioxythymochinon erzeugt; mit Toluidin giebt es das bei 164 bis 165° schmelzende *Oxythymochinon-p-toluidid*. Der so häufig beobachtete höhere Schmelzpunkt des Oxythymochinons ist nach Schulz durch eine Verunreinigung des Oxychinons mit Dioxychinon bedingt worden.

A. Plagemann (5) hat das von Ihm früher beschriebene *Chlornaphtochinonanild* (6) $C_{10}H_4ClO_2-NHC_6H_5$, indem Er es in Eisessig vertheilte und mit salpetriger Säure behandelte, in

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 312. — (2) JB. f. 1882, 780. — (3) Ber. 1883, 898. — (4) JB. f. 1871, 539; f. 1876, 359; f. 1877, 645, 648, 649, 650; f. 1881, 636. — (5) Ber. 1883, 895. — (6) JB. f. 1882, 787.

ein *Chlornaphtochinonnitrosoanilid* verwandelt, dem muthmafslich die Formel $C_{10}H_4ClO_2$–N(NO)C_6H_5 zukommt. Aus Benzin-Benzol krystallisirt es in gelben breiten Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 126°; es geht sehr leicht, z. B. beim Erhitzen mit Eisessig, in das gleichfalls schon beschriebene *Chlornaphtochinon-p-nitranilid* über und wird durch Kalilauge, unter gleichzeitiger Bildung von Cyanphenyl, in ein *Oxynaphtochinonanilid* $C_{10}H_4(OH)O_2NHC_6H_5$ verwandelt : $C_{10}H_9ClN_2O_3 + 2KHO = C_{10}H_{11}NO_3 + KCl + NO_2K$. Letzteres krystallisirt in indigoblauen metallglänzenden Nadeln, die bei 210° schmelzen; es besitzt schwach saure Eigenschaften und bildet mit den schweren Metallen unlösliche Niederschläge. Durch Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure und Alkohol wird es zersetzt.

H. Roemer (1) wies nach, dafs sich neben Mononitroanthrachinon (2) auch 1,4 *Dinitroanthrachinon* (3) $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ bildet, welches sich von jenem durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht trennen läfst. Aus Eisessig oder Nitrobenzol krystallisirt es in gelben Nadeln, die über 300° schmelzen und sublimirbar sind. Fast ohne Nebenproducte entsteht es, wenn Anthrachinon in überschüssiger Schwefelsäure mit der ihm gleichen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 in Reaction gebracht wird. Durch Zinnoxydulkali wird dieses Dinitroanthrachinon zu einem *Diamidoanthrachinon* (4) $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$ reducirt, welches in rothen Nadeln krystallisirt, über 300° schmilzt und sublimirt und durch salpetrige Säure in *Anthrarufin* $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ (5) übergeführt wird.

Nach H. Römer und W. Link (6) findet sich im Rohanthracen, zumal von amerikanischem Ursprung, ein *Methylanthracen*, dessen Chinon sich von Anthrachinon durch seine viel gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Benzol leicht trennen läfst (7). Das *Methylanthrachinon* $C_{14}H_7(CH_3)O_2$ (8) krystallisirt

(1) Ber. 1883, 363. — (2) JB. f. 1882, 790. — (3) Vgl. JB. f. 1871, 544; f. 1872, 480. — (4) JB. f. 1871, 720; f. 1878, 659. — (5) JB. f. 1878, 608, 666, 858; f. 1879, 590. — (6) Ber. 1883, 695. — (7) Deutsch. R. Patent 21681. — (8) Vgl. JB. f. 1877, 387, 655; f. 1882, 793.

in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Es sublimirt in fast weifsen Nadeln; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe. — *Mononitromethylanthrachinon* $C_{14}H_6(NO_2, CH_3)O_2$ wird am zweckmäfsigsten durch Eintragen von Kaliumnitrat (1 Thl.) in eine gekühlte Lösung von Methylanthrachinon (2 Thle.) in concentrirter Schwefelsäure (6 bis 7 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in hellgelben, sublimirt in fast weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 269 bis 270°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, in Xylol und Nitrobenzol leicht löslich und wird durch Zinnoxydulkali zu *Monoamidomethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(NH_2)CH_3$ reducirt. Dieses besteht aus langen rothen, bei 202° schmelzenden Nadeln, die sich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht lösen; seine Salze werden durch Wasser zersetzt. — *Acetylamidomethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(CH_3, NHC_2H_3O)$ krystallisirt in hellrothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°. In Salzsäure ist es unlöslich. — Die Amidoverbindung läfst sich in schwefelsaurer Lösung (soviel Wasser, dafs das Salz sich zu zersetzen beginnt) durch Kaliumnitrit sehr leicht in ein *Oxymethylanthrachinon* (1) $C_{14}H_6O_2(CH_3, OH)$ überführen, welches in gelben, bei 177 bis 180° schmelzenden Nadeln sublimirt, ziemlich leicht löslich ist und erst beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser Lacke, und zwar unlösliche, liefert. — *Acetoxymethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(CH_3, OC_2H_3O)$ krystallisirt aus Alkohol in orangegelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 177°.

Dieselben (2) machten Mittheilung über eine Ueberführung von *Monoamidomethylanthrachinon* in *Monoamidomethylanthranol* $C_{15}H_{13}ON$; ersteres wird zu dem Ende nach Zufügung der Hälfte seines Gewichts an rothem Phosphor mit Jodwasserstoffsäure von 1,96 spec. Gewicht auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung durch Roth gelbgrün, die des Niederschlags durch Dunkelgrün dunkelbraun geworden (beinahe 1 bis 2 Stunden). Danach giefst man Wasser hinzu, filtrirt von einer graugelben flockigen Masse ab, krystallisirt diese aus sehr verdünnter heifser

(1) JB. f. 1882, 692. — (2) Ber. 1883, 703.

Salzsäure um (wobei man später zur Abscheidung concentrirte Salzsäure hinzufügt) und wäscht die erhaltenen glänzenden hellgelben langen Nadeln (das *chlorwasserstoffs. Salz* der Base) längere Zeit mit Wasser, wodurch sie sich dissociiren. Endlich krystallisirt man die freie Base aus Alkohol unter Zusatz von Wasser um. Diese bildet glänzende, fast weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, die nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können, in Wasser nicht, in anderen Mitteln sehr leicht löslich sind, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung sich grün färben, von Salpetersäure violett, später gelbroth, sowie von Schwefelsäure beim Erwärmen blutroth gelöst werden. Alkalien sowie Barytwasser nehmen den Körper mit gelbrother Farbe auf. Das bereits erwähnte *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{15}H_{13}ON . HCl . H_2O$ läfst sich bei 80° vom Krystallwasser befreien; im trocknen Zustande wird es von Wasser sogleich in seine Componenten zerlegt. Eine *Acetylverbindung* wurde zwar, aber nicht im reinen Zustande erhalten; sie besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}ON(C_2H_3O)_2$, woraus erhellen würde, dafs der Körper wirklich vom Anthranol (1) abzuleiten sei, er also die *Constitutions*formel $C_6H_4=[-C(OH)-CH-]=C_6H_2(CH_3, NH_2)$ besitze.

Nach J. Strafsburger (2) ist das bei 257° schmelzende *Mononitrophenanthrenchinon* (3) $C_{12}H_7(NO_2)C_2O_2$ eine p-Verbindung, da es sich durch Nitriren in das bei 294° schmelzende Dinitrophenanthrenchinon überführen läfst (4). Die aus ihm gewonnene *Mononitrodiphensäure* $C_{12}H_7[NO_2, (CO_2H)_2]$ — gelbe, zugespitzte, bei 217° schmelzende Nadeln — läfst sich zu einer *Amidodiphensäure* reduciren, aus deren *salzs. Salz* (weifse, silberglänzende Blättchen) bei der Destillation mit Kalk *p-Monamidofluoren* $(-C_6H_4-CH_2-)=C_6H_3NH_2$ entstand. Letzteres krystallisirt in hellbraunen, bei 123° schmelzenden Nadeln.

(1) JB. f. 1876, 431. — (2) Ber. 1883, 2346. — (3) JB. f. 1876, 513. — (4) JB. f. 1872, 429; f. 1880, 466; das aus Phenanthrenchinon direct gewonnene Dinitrophenanthrenchinon schmilzt gleichfalls bei 294°.

Im Anschlufs an frühere Arbeiten (1) theilte Fr. R. Japp (2) mit, dafs sich aus *Aceton* und *Phenanthrenchinon* bei Gegenwart von caustischem Kali eine Verbindung wahrscheinlich folgender Constitution bilde: $CH_3CO-CH_2-C(OH)-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2COCH_3$; sie krystallisirt aus Aceton in kurzen, schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 187°. — Dem *Phenanthrenchinaceton (Phenanthrenacetonchin)* giebt Japp jetzt die nachstehende Formel: $CO-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2-COCH_3$ und dem *Phenanthrenchinimidaceton* die folgende $C(NH)-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2-COCH_3$.

Fr. R. Japp und Fr. W. Streatfield (3) erhielten *Phenanthroxylenacetessigäther* $CO-C_6H_4-C_6H_4-C=C(CO_2C_2H_5, COCH_3)$ durch Erwärmen von möglichst fein gepulvertem *Phenanthrenchinon* (10 Thln.) mit *Acetessigäther* (9 Thln.), Kalihydrat (2,5 Thln.) und Wasser (12,5 Thln.). Das Kalihydrat läfst sich auch durch Ammoniak ersetzen, doch mufs man dann unter Druck auf 100° erwärmen; auch ist die Ausbeute weniger günstig und die Reinigung schwieriger. Die neue Substanz krystallisirt aus Benzol in feinen weifsen Nadeln, die bei 184 bis 185,5° unter Schwärzung schmelzen; durch heifse Kalilauge wird sie unter Zersetzung mit grüner oder purpurner Farbe aufgenommen. Mit Brom und Wasser behandelt geht der Aether in eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_4Br_2$ oder $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ über; durch Erhitzen mit Zinkstaub, viel leichter noch durch rothen Phosphor und rauchende Jodwasserstoffsäure entsteht aus ihm *β-Phenanthroxylen-isocrotonsäureäther* $(C_{13}H_8O)=C=C(-CH=CH_2, -CO_2C_2H_5)$, welcher aus Ligroïn und Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° gewonnen wird. Bei 200° erzeugen Jodwasserstoff und Phosphor eine sehr schwer lösliche Säure. Beim Verseifen des Aethers mit Kalilauge bildet sich das Kaliumsalz einer neuen Säure. Auch diese ist sehr schwer löslich; aus Phenol

(1) JB. f. 1882, 789. — (2) Ber. 1883, 282. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 27; Ber. 1883, 275.

krystallisirt sie in farblosen, bei 295° schmelzenden Nadeln. Sie ist zweibasisch; das *Silber*salz $C_{18}H_{12}O_4Ag_2$ und das *Baryum*salz $C_{18}H_{12}O_4Ba . 2 H_2O$ bestehen aus weifsen krystallinischen Niederschlägen. Während aus dem Aether bei der Oxydation Phenanthrenchinon entsteht, liefert die Säure dieses nicht. Beide geben überdies bei vorsichtigem Erhitzen ein Sublimat von Nadeln, die bei 213° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O$ besitzen. Ueber die Constitution derselben, ebenso wie über die der zweibasischen Säure, ist Bestimmtes noch nicht bekannt.

B. Lachowicz (1) nannte *Dichlorphenanthron* eine Verbindung $\overline{CO-C_6H_4-C_6H_4-CCl_2}$, welche aus *Phenanthrenchinon* und *Phosphorpentachlorid*, am besten bei Gegenwart von Benzol, entsteht. Aus Chloroform krystallisirt sie in hellgelben rhombischen Prismen, die sich bei 140° bräunen und bei 165° schmelzen; sie ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkohol wird sie in einen Körper verwandelt, der sich in rothen Krusten absetzt; gegen Alkalien verhält sie sich wie Phenanthrenchinon; wie dieses giebt sie mit alkoholischem Kali eine beim Schütteln fluorescirende Lösung, welche schliefslich Diphensäure $C_{12}H_8(CO_2H_2)$ enthält. In Eisessig gelöst mit Eisen behandelt, wird Dichlorphenanthron zuerst zu *Monochlorphenanthron* $\overline{CO-C_{12}H_8-CHCl}$, dann zu *Phenanthron* selbst, $\overline{CO-C_{12}H_8-CH_2}$ reducirt. Die Monochlorverbindung krystallisirt aus Eisessig in gelben Prismen, die bei 122 bis 123° schmelzen und sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen; von caustischen Alkalien wird die Verbindung gelöst, doch nicht verändert; gegen alkoholisches Ammoniak ist sie indifferent. Durch Salpetersäure entsteht aus ihr *Mononitrophenanthrenchinon* (Schmelzpunkt 281 bis 282°). — *Phenanthron* krystallisirt, am besten aus Propyl- oder Butylbromid, in braunrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 148 bis 149°. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst. Ebenso wie die Monochlorverbindung

(1) J. pr. Chem. [2] 28, 168; vorläufige Mitth. : Ber. 1883, 330.

fluorescirt es in alkoholischer Lösung nicht mehr und verbindet sich nicht mit Disulfiten. — Mit *Phosphortrichlorid* liefert *Phenanthrenchinon* eine phosphor- und chlorhaltige Substanz.

G. Goldschmiedt (1) berichtigte und erweiterte frühere Angaben über *Pyrenchinon* (2). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, besitzt es in der That die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2$; es zeigt dann ein Haufwerk gelber und rother Nadeln; es ist sehr schwer löslich, am leichtesten noch in Xylol und in Eisessig; beim Schmelzen zersetzt es sich. Durch Destillation über Zink, Natronkalk oder Aetzkalk wird es zu Pyren reducirt; in der Kalischmelze liefert es eine Säure und *Pyrenhydrochinon* $C_{16}H_{10}O_2$, ein hellgelbes Pulver, dessen alkoholische Lösung stark blau fluorescirt. Das Hydrochinon oxydirt sich ungemein leicht zu Pyrenchinon. *Diacetylpyrenhydrochinon* $C_{16}H_8O_2[C_2H_3O]_2$ ist ein gelbliches glitzerndes Pulver, welches bei 166 bis 167° schmilzt. — *Dibrompyrenchinon* $C_{16}H_6Br_2O_2$ wird als chocoladefarbenes Pulver vom Schmelzpunkt 310° erhalten; aus seinen Eisessig-Mutterlaugen scheidet sich *Tribrompyrenchinon* $C_{16}H_5Br_3O_2$ als rothes, undeutlich krystallinisches Pulver ab. — Die Producte, welche aus Pyrenchinon durch Salpetersäure entstehen, sind noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. — Durch Zinkstaub und Ammoniak wird Pyrenchinon zu Pyrenhydrochinon reducirt. — Die in kohlensaurem Natron löslichen Substanzen, welche sich neben Pyrenchinon bei der Oxydation von Pyren bilden, konnte Goldschmiedt in reinem Zustande nicht erhalten.

Säuren der Fettreihe.

W. Poetsch (3) untersuchte, im Anschluſs an die Arbeiten von Geuther und Frölich (4), die Producte der Einwirkung

(1) Monatsh. Chem. **4**, 309; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 747. — (2) JB. f. 1870, 575; f. 1873, 502; f. 1874, 546; f. 1877, 390; f. 1881, 1251. — (3) Ann. Chem. **218**, 56. — (4) JB. f. 1880, 748.

von *Kohlenoxyd* auf ein auf 180° erhitztes trockenes Gemisch von *Natriumisoamylat* und *Natriumacetat.* Dieselben bestehen theils aus Ketonen, theils aus Säuren. Unter den ersteren wurde nachgewiesen ein Keton $C_8H_{16}O$, wahrscheinlich *Hexylmethylketon,* entstanden durch Wechselwirkung von Natriumisoamylacetat und Natriumacetat ($C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_8H_{16}O + Na_2CO_3$), welches bei 202 bis 204° (corrigirt 208 bis 210°) siedete und bei 15° das spec. Gewicht 0,8430 hatte, und ein Keton $C_{13}H_{26}O$, das zwischen 300 und 320° siedete und das spec. Gewicht 0,887 bei 15° besafs. Von Säuren wurden aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil isolirt Valeriansäure, Isoamylessigsäure oder Isoönanthylsäure, aufserdem ein höher siedendes Gemisch und Ameisensäure; von nicht mit Wasserdampf flüchtigen eine Säure $C_9H_{16}O_3$ und $C_{11}H_{18}O_4$ (?) Die *Isoamylessigsäure* $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, wahrscheinlich identisch mit der Isönanthylsäure von Grimshaw (1), ist eine farblose, bei 216,5 bis 218° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9260 bei 15°. Ihr *Methyläther* $C_7H_{13}O_2(CH_3)$ ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 166 bis 167,5° (corr.) und dem spec. Gewicht 0,8840 bei 15°, der *Aethyläther* $C_7H_{13}O_2(C_2H_5)$, ebenfalls angenehm riechend, siedet bei 181,5 bis 182,5° (corr.) und hat bei 15° das spec. Gewicht 0,8720. Das *Natriumsalz* $C_7H_{13}O_2Na \cdot H_2O$ ist eine körnig-krystallinische Masse. Das *Calciumsalz,* lufttrocken $2(C_7H_{13}O_2)_2Ca \cdot 7H_2O$ bildet feine weifse, seidenartig glänzende Nadeln, welche das Wasser gröfstentheils über Schwefelsäure oder bei 100°, vollständig bei 160° verlieren (2). — Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden zunächst in den Methyläther verwandelt und aus diesem durch fractionirte Destillation ein bei etwa 250° constant siedender Antheil von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3(CH_3)$ isolirt. Derselbe wurde durch Kochen mit Kalkmilch verseift. Das aus dem Calcium-

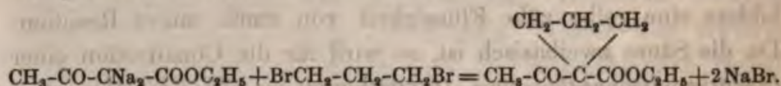
(1) JB. f. 1873, 611. — (2) Bezüglich der Abweichung im Wassergehalt von dem Calciumsalze Grimshaw's weist Poetsch auf die geringe Menge (0,0625 g) des von Grimshaw analysirten Salzes hin.

salze dargestellte *Natriumsalz* entsprach, bei 100° getrocknet, der Formel $C_9H_{14}O_3Na_2 . 8H_2O$; die daraus isolirte Säure $C_9H_{16}O_3$ bildete eine gelbe zähe Flüssigkeit von stark saurer Reaction. Da die Säure zweibasisch ist, so wird ihr die Constitution einer *Oxyäthenylisönanthylsäure* (Oxyäthenyl = $CH_2=C-OH$) zugeschrieben und ihre Bildung durch die Gleichung $C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_9H_{14}Na_2O_3 + H_2O$ erklärt. — In dem zwischen 240 und 300° siedenden Säuregemisch hatten sich krystallinische Gebilde ausgeschieden; durch Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Aether und niedrig siedendem Ligroïn wurden weifse, bei 139° schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse annähernd zur Formel $C_{11}H_{18}O_4$ (= Dioxyäthenylisönanthylsäure) führte.

W. H. Perkin jun. (1) hat durch Einwirkung von *Trimethylenbromid* und *Natriumäthylat* auf *Acetessigäther*, *Benzoylessigäther* und *Malonsäureäther* Verbindungen erhalten, in denen Er einen ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkern $(CH_2)_4$, das *Tetramethylen* (2) und ebenso durch Einwirkung von *Aethylenbromid* und *Natriumäthylat* auf Acetessigäther und Benzoylessigäther solche, in denen Er den Trimethylenring $(CH_2)_3$ annimmt. Die Ausführung der betreffenden Reactionen geschah im Allgemeinen genau nach Art der bekannten Synthesen aus Acetessigäther resp. Malonsäureäther und zwar erwies es sich als zweckmäfsig, beim Malonsäureäther sogleich die zwei Atomen entsprechende Quantität Natrium anzuwenden, während man bei den Versuchen mit Acetessigäther und Benzoylessigäther die Reaction in zwei Phasen verlaufen, d. h. zunächst ein Atom Natrium, in Alkohol gelöst, einwirken liefs und die Lösung des zweiten erst nach Eintritt neutraler Reaction hinzufügte; jedoch wurde auch im letzteren Falle das anzuwendende Trimethylenbromid resp. Aethylenbromid von vornherein in der ganzen berechneten Menge zugefügt. 1. Aus *Trimethylenbromid* und

(1) Ber. 1883, 208, 1787, 2136. — (2) Vgl. die Tetrylendicarbonsäure von Markownikoff und Krestownikoff, JB. f. 1881, 745.

Acetessigäther wird als Endproduct der Reaction *Acetyltetramethylencarbonsäureäther* erhalten nach der Gleichung :



Derselbe bildet eine, bei 223 bis 225⁰ siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte der Formel $C_9H_{14}O_3$ annähernd entsprach. Durch fünf Minuten langes Kochen mit überschüssiger concentrirter Lösung von Natriumäthylat wird er verseift unter Bildung der *Acetyltetramethylencarbonsäure* CH_3–CO–C(C_3H_6)–COOH, welche beim Ansäuern der von unzersetztem Aether befreiten alkalischen Lösung als krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Durch Fällung ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz* $C_7H_9O_3Ag$ erhalten, welches mit Jodäthyl den ursprünglichen Aether regenerirte. Die Säure ist gegen Alkalien sehr beständig (sie blieb bei zweistündigem Erhitzen mit höchst concentrirtem alkoholischem Kali auf 150 bis 160⁰ gröſsentheils unverändert), zersetzt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure und brennbare Gase und zerfällt beim Erhitzen für sich zwischen 130 und 180⁰ in Kohlensäure und *Acetyltetramethylen* CH_3CO–C(C_3H_6)H, eine leicht bewegliche, campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 109 bis 110⁰. 2. Aus Trimethylenbromid, *Benzoylessigäther* (1) und Natriumäthylat wird *Benzoyltetramethylencarbonsäureäther* C_6H_5–CO–C(C_3H_6)–$COOC_2H_5$ als anfänglich ölige, über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrende Substanz erhalten. Die mit Aether vorsichtig gewaschene Verbindung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung in groſsen farblosen Prismen, die bei 59 bis 60⁰ schmelzen, bei höherer Temperatur fast unzersetzt destilliren und in den meisten Lösungsmitteln sich sehr leicht lösen. Durch mehrtägiges Stehen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge wird sie verseift. Die freie *Benzoyltetramethylencarbonsäure* C_6H_5–CO–C(C_3H_6)COOH scheidet sich aus ätherischer Lösung in

(1) Baeyer, JB. f. 1882, 950; dieser JB. weiter unten.

schönen Krystallen aus, welche bei 142 bis 144° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_{12}H_{11}O_3Ag$. Durch Erhitzen der Säure bei 210° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, Destillation des Rückstandes und weitere Reinigung des bei 245 bis 270° aufgefangenen Destillates wurde *Benzoyltetramethylen* C_6H_5–CO–CH(C_3H_6) als farbloses, nach Acetophenon riechendes Oel vom Siedepunkt 258 bis 260° erhalten. In ätherischer Lösung nimmt dasselbe kein Brom auf; in Eisessig verschwindet die durch Brom bewirkte Färbung beim Erwärmen unter Bildung öliger Substitutionsproducte. 3. Weniger glatt verläuft die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther, indem beim Destilliren des Productes oberhalb 235° ein beträchtlicher Rückstand bleibt, während durch Fractioniren des bei 190 bis 235° aufgefangenen Destillates *Tetramethylendicarbonsäureäther* C(C_3H_6)($COOC_2H_5$)$_2$ als campherartig riechendes Oel vom Siedepunkt 223 bis 225° erhalten wird. Mit concentrirter alkoholischer Kalilösung erhitzt sich dasselbe bis zum Sieden. Die aus dem Verseifungsproduct abgeschiedene *Tetramethylendicarbonsäure* C(C_3H_6)(COOH)$_2$ ist anfangs ölig, erstarrt aber über Schwefelsäure allmählich krystallinisch. Sie krystallisirt aus Aether oder Benzol in glänzenden Prismen, schmilzt bei 154 bis 156° unter Kohlensäureentwicklung und löst sich sehr leicht in Wasser, Aether und Benzol, kaum in Chloroform und Ligroïn. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen farblosen Nadeln; aus seiner Lösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* $C_6H_6O_4Ag_2$. Durch Erhitzen der Säure auf 210° wird *Tetramethylenmonocarbonsäure* CH(C_3H_6)COOH als farbloses, bei 193 bis 195° siedendes Oel erhalten, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löst. Das *Silbersalz* derselben $C_5H_7O_2Ag$ ist ein schwer löslicher weifser Niederschlag, das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca$ krystallisirt aus der syrupartigen Lösung in äufserst leicht löslichen Nadeln. — Die vorstehend beschriebenen Trimethylenderivate sind durchaus verschieden von den isomeren Allylderivaten. Letztere besitzen

andere Schmelz- und Siedepunkte, sind gegen Alkalien unbeständig und bilden mit Brom sehr leicht Additionsproducte. 4. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther



wird *Acetyltrimethylencarbonsäureäther* $CH_3-CO-C-COOC_2H_5$ (mit CH_2-CH_2 am mittleren C) als farbloses Oel vom Siedepunkt 197 bis 200° (1) erhalten (die Dampfdichte stimmte annähernd zur Formel $C_8H_{12}O_3$), doch entstehen gleichzeitig viele hochsiedende Körper. Die freie *Acetyltrimethylencarbonsäure* $CH_3-CO-C(C_2H_4)COOH$ bildet ein sehr dickes Oel, welches beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Kohlensäure entwickelt. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz* $C_6H_7O_3Ag$ dargestellt, welches sich in heifsem Wasser ziemlich leicht löst und beim Verdunsten in charakteristischen Warzen krystallisirt. — 5. Der durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther und Natriumäthylat entstehende Aether konnte nicht rein erhalten werden und wurde daher sogleich verseift. Die *Benzoyltrimethylencarbonsäure* $C_6H_5-CO-C(C_2H_4)-COOH$ krystallisirt aus Aether in grofsen, schönen, monoklinen Krystallen, die bei 148 bis 149° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Aus ihren alkalischen Lösungen wird sie beim Ansäuern als glänzend krystallinische Masse abgeschieden. Das *Silbersalz* $C_{11}H_9O_3Ag$, ein aus dem Ammoniaksalz durch Silbernitrat gefällter flockiger Niederschlag gab, mit Jodäthyl zersetzt, den Aethyläther $C_{11}H_9O_3C_2H_5$ als fast farbloses, bei 280 bis 283° siedendes Oel. Durch anhaltendes Erhitzen der Säure auf 200° und Fractioniren des Rückstandes wurde eine der Berechnung nahe kommende Quantität *Benzoyltrimethylen* $C_6H_5-CO-CH=(-CH_2-CH_2-)$ als farbloses, bei 239 bis 239,5° siedendes Oel von angenehmem, an Benzoyltetramethylen erinnerndem Geruch gewonnen, dessen Zusammensetzung durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wurde.

(1) An einer anderen Stelle wird der Siedepunkt zu 193 bis 195° angegeben.

Nach C. A. Bischoff (1) läfst sich der *Natriumchlormalonsäureäther* aus der alkoholischen Lösung durch Ligroïn in festem Zustand abscheiden. Er fand ferner, dafs sich *Acetylentetracarbonsäureäther* (2) auch durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf in Aether suspendirten Natriummalonsäureäther bildet. Durch Anwendung derselben Reaction auf Natriumäthenyltricarbonsäureäther gelangte Emmert zum Aether der sechsbasischen *Butonhexacarbonsäure* : $2Na{-}C{\equiv}[{-}CH_2{-}COOC_2H_5, ({-}COOC_2H_5)_2] + 2J = 2NaJ + CH_2(COOC_2H_5){-}C(COOC_2H_5)_2{-}C(COOC_2H_5)_2{-}CH_2(COOC_2H_5)$, einer schön krystallisirenden Substanz vom Schmelzpunkt 56°.

A. Hantzsch (3) reservirt Sich, mit Bezug auf eine Untersuchung von R. Schiff und J. Puliti (4) über „Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die Pyridingruppe", die Untersuchung der von Ihm (5) aufgefundenen *Synthese* von *Pyridinderivaten* mittelst *Acetessigäther*.

J. Schulze (6) hat sich mit der praktischen Darstellungsweise von *Acetamid* und anderen *Amiden* beschäftigt. Beim Erhitzen von Ammoniumacetat oder eines Gemisches von Natriumacetat und Chlorammonium entweicht zuerst viel Ammoniak und dann geht als Hauptproduct *saures Ammoniumacetat* über, welches bei 145° fast unzersetzt siedet. Trotzdem wurden durch Destillation von Ammoniumacetat (20 g) mit Essigsäureanhydrid (26 g) (wobei sich saures Ammoniumacetat bilden mufs *S.*) 12 g bei 218° siedendes Acetamid und durch Rectification des bei 150 bis 215° siedenden Antheils noch 2,4 g, im Ganzen also 96 Proc. der berechneten Menge gewonnen. Für die Darstellung gröfserer Mengen ist aber noch geeigneter die Erhitzung der Essigsäure resp. anderer Fettsäuren mit *Rhodanammonium*, wobei eine viel gröfsere Ausbeute als mit Rhodankalium (7) erhalten wird und zwar die beste (91,5 Proc. der berechneten),

(1) Ber. 1883, 1045. — (2) JB. f. 1880, 786. — (3) Ber. 1883, 1952. — (4) Daselbst, 1607; dieser JB. S. 671. — (5) JB. f. 1882, 491. — (6) J. pr. Chem. [2] 27, 512. — (7) Letts, JB. f. 1872, 682; vgl. Nencki und Leppert, JB. f. 1873, 296 und Kekulé, daselbst, S. 733.

wenn 1 Mol. Rhodanammonium mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig drei bis vier Tage in gelindem Sieden erhalten wird; dabei mufs der Rückflufskühler kurz und senkrecht gestellt sein, damit der entstehende Schwefelkohlenstoff leicht entweichen kann. Bei der nach der Gleichung $CNSNH_4 + 2C_2H_3O-OH = 2C_2H_3O-NH_2 + COS + H_2O$ verlaufenden Reaction entweicht anfangs Kohlenoxysulfid neben Schwefelkohlenstoff, später Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand, in welchem nach 90 Stunden die Rhodanreaction im Verschwinden war, enthielt etwas Schwefel gelöst, auch fanden sich geringe Mengen desselben in einem während des dritten Tages im Kühler angesetzten Anfluges von carbamins. und thiocarbamins. Ammoniak. Das Acetamid wird durch Destillation des Rückstandes gewonnen. — Wasserfreie *Ameisensäure* wirkt viel heftiger auf Rhodanammonium ein; unter Abscheidung eines gelben Körpers (Persulfocyansäure?) entweichen Blausäure und Kohlenoxysulfid, später Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; nach zweitägiger Erhitzung destillirt gab das Reactionsproduct 84 Proc. der berechneten Menge *Formamid*. Dieselbe Ausbeute wurde unter ruhigerer Einwirkung bei Anwendung von 74procentiger Ameisensäure (66 g auf 32 g Rhodanammonium) erhalten. Auch die Darstellung des *Propionamids* wurde mit gleichem Erfolg versucht.

Trägt man nach H. Gal (1) *Acetamid* oder *Butyramid* in eine ätherische Lösung von *Zinkäthyl* ein, so entweicht Aethan resp. Butan, während ein weifser Niederschlag von *Zinkacetamid*, resp. *Zinkbutyramid* sich ausscheidet. Wasser zersetzt diese Verbindungen in die betreffenden Amide und Zinkhydroxyd. *Benzamid* verhält sich ebenso. Harnstoff giebt in derselben Weise *Zinkcarbamid* CON_2H_2Zn, Oxamid erst beim Erwärmen *Zinkoxamid* $C_2O_2N_2H_2Zn$.

O. Wallach und M. Wüsten (2) haben nach der früher (3) beschriebenen Methode zur Darstellung von *Isothiamiden Aethyl-*

(1) Compt. rend. **96**, 1315; Bull. soc. chim. [2] **39**, 647. — (2) Ber. 1883, 144. — (3) Wallach, JB. f. 1878, 328; Wallach und Bleibtreu, Ber. 1879, 1061.

isothioformanilid $CH(SC_2H_5)=NH(C_6H_5)$ gewonnen. Das hierzu erforderliche *Formanilid* bereiten Sie, indem Sie eine Lösung von ameisens. Anilin durch Erwärmen im Wasserbade unter stark vermindertem Druck möglichst vom Wasser befreien, sodann unter gewöhnlichem Druck auf freiem Feuer erhitzen, bis ein in den fortgehenden Dämpfen befindliches Thermometer 250° zeigt, und den Rückstand noch warm in eine Schale ausgiefsen, in der das Formanilid alsbald erstarrt. Mittelst Phosphorsulfid wurde es in *Thioformanilid* übergeführt, dieses mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylbromid erhitzt, nach der Abscheidung des Bromnatriums der Alkohol abdestillirt und der mit Wasser versetzte Rückstand mit Aether ausgezogen. Das so erhaltene *Aethylisothioformanilid* ist ein schweres, unangenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 230 bis 240°. Durch Schütteln desselben mit 1 Mol. verdünnter Salzsäure wurden nur geringe Mengen eines leichten, wie Thiacetsäureäther riechenden Oeles (Thioameisenäther $HCOSC_2H_5$?) erhalten ($R-C(SR)=NR + H_2O = R-COSR + NH_2R$). Bei anderen Operationen wurde an Stelle des Aethylisothioformanilids *Diphenylformamidin* $CH(NHC_6H_5)=NC_6H_5$ erhalten, dessen Entstehung Dieselben auf die Bildung von Anilin durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf das zuerst entstandene Isothioamid (vgl. obige allgemeine Gleichung) und die bekannte Einwirkung der Amine auf Isothioamide zurückführen : $CH(SC_2H_5)=NC_6H_5 + NH_2C_6H_5 = CH(NHC_6H_5)=NC_6H_5 + SHC_2H_5$. — *Aethylisothiacet-o-toluidid* $CH_3-C(SC_2H_5)=N-C_6H_4-CH_3$ wird durch Behandlung des bei 67 bis 68° schmelzenden Thiacet-o-toluidids (1) mit Natriumäthylat und Bromäthyl als schwach gelbliche, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 261 bis 262° gewonnen, ebenso *Aethylisothiacet-p-toluidid* aus dem bei 130 bis 132° schmelzenden Thiacet-p-toluidid (1) als Flüssigkeit vom Siedepunkt 271 bis 273°. Durch Behandlung beider Thioamide mit o- und p-Toluidin entstanden folgende isomere Amidine : 1) *p-p-Ditolylacetamidin* $CH_3-C(NHC_7H_{7(p)})$

(1) JB. f. 1880, 758.

$NC_7H_{7(o)}$ vom Schmelzpunkt 120° (1); 2) *o-p-Ditolylamidin* $CH_3-C(NHC_7H_{7(o)})NC_7H_{7(p)}$ vom Schmelzpunkt 140°; 3) *p-o-Ditolylamidin* $CH_3C(NHC_7H_{7(p)})NC_7H_{7(o)}$ vom Schmelzpunkt 142 bis 143°; 4) *o-o-Ditolylamidin* $CH_3C(NHC_7H_{7(o)})NC_7H_{7(o)}$ vom Schmelzpunkt 136°. Der früher (1) für die letzte Base gefundene Schmelzpunkt (69°) erwies sich als Folge einer Verunreinigung, welche durch Ueberführung ins Platinsalz entfernt werden konnte. Ebenso besafs die nach Hofmann's Methode dargestellte Base den Schmelzpunkt 136°.

C. A. Bischoff (2) berichtet „vorläufig" über das Verhalten von *Anilin* gegen *halogensubstituirte Fettsäuren* (3). Erhitzt man gleiche Mol. Anilin und *Chloressigäther* langsam am Rückflufskühler bis über den Siedepunkt des salzs. Anilins, so lösen sich zuerst die in der Kälte entstandenen Krystalle des Phenylglycinäthyläthers auf, später geräth die Masse ins Sieden; destillirt man ab, so geht unangegriffener Chloressigäther, Salzsäure, Wasser und salzs. Anilin über, das zurückbleibende röthliche Oel erstarrt zu einem spröden Glase von der Zusammensetzung C_8H_9NO, welches bei 67 bis 70° erweicht. Der Körper, welcher vorläufig *Dihydrooxindol* genannt wird, ist in Aceton und heifsem Alkohol leicht löslich und scheidet sich stets amorph ab. Ueber 300° erhitzt liefert er ein hellgelbes öliges Destillat, aus welchem sich alsbald Krystalle abscheiden. Noch leichter werden diese durch Destillation im Vacuum erhalten; sie schmelzen bei 252 bis 253°, lösen sich leicht in Aceton, nicht in heifsem Alkohol. Das Verhalten des Dihydrooxindols gegen concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, alkoholische Kalilösung, Acetylchlorid und Jodwasserstoffsäure übergehen wir, da die Producte noch näherer Untersuchung bedürfen. — Die Einwirkung von *α-Brompropionsäureäther* auf Anilin verläuft ganz analog; bei dem *β-Chlor-α-hydroxypropionsäureäther* mufs die Temperatur variirt werden.

(1) JB. f. 1882, 808. — (2) Ber. 1883, 1040. — (3) Vgl. P. Meyer, JB. f. 1875, 781; f. 1877, 694.

A. Müller (1) machte Mittheilung über einige *Isonitrososäuren*. Durch 1½ tägiges Stehenlassen einer Lösung von *lävulins. Natrium* mit der berechneten Menge alkalischer Hydroxylaminlösung, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether wurde schön krystallisirte *γ-Isonitrosovaleriansäure* $CH_3-C(=NOH)-CH_2-CH_2-COOH$ erhalten. Sie schmilzt bei 95 bis 96°, ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Aether. Das *Baryumsalz* $(C_5H_8NO_3)_2Ba . 2 H_2O$, mittelst Baryumcarbonat dargestellt, ist weifs, krystallinisch und zersetzt sich schon in gelinder Wärme. Das *Silbersalz* $C_5H_8NO_3Ag$ fällt aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als weifser, am Licht sich schwärzender Niederschlag. Der aus demselben mit Hülfe von Aethyljodid dargestellte *Aethyläther* $C_5H_8NO_3-C_2H_5$ ist ein unzersetzt destillirbares, angenehm riechendes Oel. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf γ-Isonitrosovaleriansäure, durch Zinn und Salzsäure wurde sie in Lävulinsäure übergeführt, wahrscheinlich durch die Wirkung der Salzsäure, welche die Säure beim Kochen in Lävulinsäure und Hydroxylamin spaltet. — *Phenylglyoxylsäure*, in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert *Isonitrosophenylessigsäure* $C_6H_5-C(=NOH)-COOH$ als weifse mikrokrystallinische Masse vom Schmelzpunkt 127 bis 128°, ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6NO_3)_2Br . 1½ H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heifsem in schönen seideglänzenden Nadeln, die sich schon in gelinder Wärme zersetzen. Das *Kaliumsalz* $C_8H_6NO_3K . H_2O$ ist krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_8H_6NO_3Ag$. Durch Zinn und Salzsäure wird die Isonitrosophenylessigsäure in *Phenylamidoessigsäure* $C_6H_5-CH(NH_2)-COOH$ neben etwas Ammoniak und Benzoësäure übergeführt. — Benzoylcyanid giebt mit Hydroxylamin reine *Dibenzhydroxamsäure* vom Schmelzpunkt 153°, verhält sich also wie Benzoylchlorid.

(1) Ber. 1883, 1617.

A. Fürth (1) hat einige weitere (S. 1023) *Isonitrososäuren* dargestellt. *α-Isonitrosovaleriansäure* CH_3–CH_2–CH_2–C(NOH)COOH wurde durch Behandlung von Propylacetessigäther mit alkoholischer Natronlösung und Natriumnitrit genau in der von Wleugel (2) für die Gewinnung der Isonitrosobuttersäure beschriebenen Weise behandelt. Sie krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 143 bis 144,5° unter totaler Zersetzung schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwieriger in Ligroïn und Wasser. Das *Silbersalz* $C_5H_8NO_3Ag$ fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als weifser Niederschlag, das *Baryumsalz* entspricht, scharf (?) getrocknet, der Formel $(C_5H_8NO_3)_2Ba$. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure scheint *α-Amidovaleriansäure* (Schmelzpunkt 237 bis 240°) neben *Nitrosopropylaceton* zu entstehen. — Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*- und *p-Aldehydosalicylsäure* werden entsprechende Isonitrososäuren (Aldoximsäuren) erhalten. *o-Aldoximsalicylsäure* C_6H_3[OH, CH(NOH), COOH] bildet schwach gelbliche, in siedendem Wasser ziemlich leicht lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 193°, *p-Aldoximsalicylsäure* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in kochendem Wasser bedeutend schwerer löslich und schmilzt bei 179°.

A. Müller (3) hat beobachtet, dafs die *Aether* der *Isonitrososäuren* im Stande sind, noch ein zweites Wasserstoffatom (jedenfalls das der Gruppe NOH) gegen Alkoholradicale auszutauschen. *Isonitrosophenylessigsäuremethyläther* C_6H_5–C(NOH)–$COOCH_3$ wurde aus dem Silbersalz (4) durch Jodmethyl erhalten; er krystallisirt aus kochendem Wasser in seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, die sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien lösen. Wird dieser Aether mit Natriumäthylat und Jodmethyl einige Stunden erwärmt, der Alkohol und das überschüssige Jodid abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich der *Isonitrosophenylessigsäuredimethyläther* C_6H_5–C($NOCH_3$)–$COOCH_3$

(1) Ber. 1883, 2180. — (2) JB. f. 1882, 833. — (3) Ber. 1883, 2986. — (4) Dieser JB. S. 1023.

als ein braunes wohlriechendes Oel aus, welches bald erstarrt und nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether mit Thierkohle farblos und schön krystallisirt erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 55 bis 56°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, aber unlöslich in Alkalien. Keiner der beiden Aether ist unzersetzt destillirbar.

B. Lach (1) prüfte das Verhalten des *Hydroxylamins* gegen *Säureanhydride*, *Lactone*, *ungesättigte Säuren*, *hydroxylirte Aldehyde* und *Thioaldehyde*. *Phtalsäureanhydrid*, in Alkohol gelöst, wurde mit salzs. Hydroxylamin und kohlens. Natron versetzt. Nur in möglichst concentrirter Lösung und in gelinder Wärme trat Reaction ein, unter Bildung von *Phtalylhydroxamsäure* ($C_8H_4O_3 + NH_2OH = H_2O + C_8H_5NO_3$), welche nach dem Ansäuern durch Aether ausgezogen wird. *Camphersäureanhydrid* gab, in derselben Weise behandelt, ein stickstoffhaltiges harzartiges Product, das später krystallinisch erstarrte. Auf *Isocaprolacton* und *Phtalid* blieb Hydroxylamin ohne Einwirkung, ebenso auf *Phtalylessigsäure*, *Oelsäure* und *Stearolsäure*. Auf Salicylaldehyd wirkt eine alkalische Hydroxaminlösung energisch, so dafs gekühlt werden mufs, unter Bildung von *Salicylaldoxim* $C_6H_4(OH)CH(NOH)$, welches nach schwachem Ansäuern und partiellem Verjagen des Alkohols mit Aether ausgezogen, abgeprefst und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt wird. Es schmilzt bei 57°, ist nicht unzersetzt destillirbar, nicht löslich in Ligroïn, wenig in kaltem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnter Salzsäure; beim Erwärmen mit letzterer tritt rasch Zersetzung in die Componenten ein. *Salzs. Salicylaldoxim* $C_7H_7NO_2 . HCl$ fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Aldoxims als weifse hygroskopische Masse aus, die durch Wasser, in dem sie sich löst, in ihre Bestandtheile gespalten wird. Das *Natriumsalz* des *Salicylaldoxims* $C_6H_4(ONa)CH(NONa) . 3H_2O$ erhält man durch Kochen einer Lösung von Natrium (0,33 g) in absolutem Alkohol (7 ccm) mit dem Aldoxim (2 g) am Rückflufskühler

(1) Ber. 1883, 1780.

als gelbe, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehende Masse, die sich an der Luft rasch violett färbt und zersetzt; die Lösung desselben giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat eine weiſse, mit Kobaltnitrat eine braune, mit Eisenchlorid eine braunviolette Fällung. Der *Methyläther* $C_6H_4(OCH_3)CH(NOCH_3)$, durch Erwärmen des Aldoxims mit Natriumäthylat und Jodmethyl am Rückfluſskühler dargestellt und der analog erhaltene *Aethyläther* sind gelbliche, aromatisch riechende Oele. Durch längeres Kochen des Aldoxims mit Essigsäureanhydrid und Abdestilliren wird ein bei 252° siedendes, aromatisch riechendes Oel erhalten. *γ-Oxybenzaldoxim*, in derselben Weise dargestellt, bildet weiſse geruchlose Nädelchen vom Schmelzpunkt 65°. Das *Natriumsalz* $C_6H_4(ONa)CH(NONa).3H_2O$ ist luftbeständiger (als das isomere ?). Auf *Vanillin* reagirt Hydroxylamin unter Bildung eines angenehm riechenden Aldoxims $C_6H_3(OH, OCH_3)CH(NOH)$ vom Schmelzpunkt 117°, auf Resorcylaldehyd und -dialdehyd ebenfalls unter Bildung stickstoffreicher Producte. *Thiobenzaldehyd* lieferte mit Hydroxylamin bei mäſsiger Wärme das *Benzaldoxim* Petraczek's (1) : $C_6H_5\text{-}CSH + NH_2OH = H_2S + C_6H_5\text{-}CH(NOH)$. Auf *Duplothiaceton* (Wislicenus (2)) ist Hydroxylamin ohne Wirkung.

G. Körner und A. Menozzi (3) fanden, daſs eine Anzahl von Ihnen darauf geprüfter *Amidosäuren*, wie Leucin, Glycocoll, α-Alanin, sich gegen Jodmethyl und Kalihydrat wie Tyrosin (4) verhalten, d. h. Kaliumsalze der entsprechenden Trimethyljodide geben. Am genauesten wurde das Verhalten des „natürlichen“ (aus Caseïn dargestellten) *Leucins* untersucht. Dasselbe (1 Mol.) reagirt mit 3 Mol. Jodmethyl und 3 Mol. Kalihydrat unter Erwärmung und Bildung einer neutralen, leicht gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wird zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das *Kaliumsalz des Trimethylleucinjodids* $C_5H_{10}(COOH)N(CH_3)_3J$ auszieht und beim Erkalten in Flocken feiner weiſser Nadeln abscheidet. Dasselbe

(1) JB. f. 1882, 743. — (2) JB. f. 1869, 514. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 350. — (4) JB. f. 1881, 823.

ist äufserst hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich; über 250° erhitzt entwickelt es Trimethylamin. Wird die mäfsig verdünnte Lösung mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt, so fällt ein Oel aus, welches nach einiger Zeit in gut entwickelte, grün metallisch glänzende Krystalle des *Trimethylleucinperjodids* übergeht. Durch Behandlung desselben unter Wasser mit Schwefelwasserstoff wird eine Lösung von *Trimethylleucinjodid* oder *jodwasserstoffs. Leucinbetaïn* $C_5H_{10}[N(CH_3)_3J]COOH$ erhalten; eingedampft und aus Alkohol krystallisirt bildet dasselbe sternförmig vereinigte Prismen, die sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Aether lösen und bei 191° unter Zersetzung schmelzen. Durch Behandlung desselben mit Chlorsilber wird das entsprechende *Chlorid* und aus diesem das *Golddoppelsalz* $C_6H_{11}O_2N(CH_3)_3Cl . AuCl_3$ und das *Platindoppelsalz* $[C_6H_{11}O_2N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4 . H_2O$ erhalten. Ersteres ist gelb, krystallisirbar, in kaltem Wasser sehr wenig löslich und schmilzt bei 163°. Letzteres ist orangegelb, gut krystallisirbar, leicht löslich in warmem, wenig in kaltem Wasser. Das *Leucinbetaïnhydrat*, aus dem Jodid durch Silberoxyd dargestellt, ist eine stark alkalische Flüssigkeit. Wird dieselbe, zuletzt im Oelbade von 120 bis 130° destillirt, so entwickeln sich grofse Mengen Trimethylamin. Der Rückstand, in Wasser aufgenommen, scheidet beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine ölige, stechend riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure $C_6H_{10}O_2$ ab, welche von Pyroterebinsäure bestimmt verschieden, aber auch mit Hydrosorbinsäure nicht identisch ist. Sie siedet unter 26 mm Druck bei 124 bis 127°. Ihr *Calcium-*, *Baryum-* und *Zinksalz* ist in Wasser sehr löslich (das *Calciumsalz* in kaltem mehr als in warmem), schwierig krystallisirbar; charakteristisch ist das *Cadmiumsalz*, welches in schönen, langen, sternförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Die Säure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Neben ihr bilden sich kleine Mengen *Leucinsäure*, deren *Zinksalz* nur aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser, aus Wasser dagegen mit 2 H_2O krystallisirt. Aus synthetischem Leucin (aus Isovaleraldehyd) wurden ganz

ähnliche, aber mit den obigen nicht identische Verbindungen gewonnen.

R. Fittig (1) theilt mit, dafs die Umwandlung ungesättigter Säuren in *Lactone* meistens ganz glatt durch kurzes Erwärmen mit einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser erfolgt. So wurde Phenylbutyrolacton aus Isophenylcrotonsäure, Caprolacton aus Hydrosorbinsäure, Terebinsäure aus Teraconsäure erhalten. Bei längerem Kochen mit der verdünnten Säure gehen aber die Lactone in Säuren von gleicher Zusammensetzung aber höherem Molekulargewicht über, so das Phenylbutyrolacton in eine krystallisirbare zweibasische Säure $C_{20}H_{20}O_4$. — Derselbe (2) hat gefunden, dafs nicht nur Deltalactone, sondern auch die eigentlichen *Lactone* bei stundenlangem Kochen der sehr verdünnten Lösungen theilweise in die entsprechenden γ-Oxysäuren übergehen. Die Menge der letzteren, welche in Folge der entgegengesetzten Reaction immer eine sehr kleine ist, hängt von der Natur des Lactons ab, derartig, das ein Lacton um so mehr Säure giebt, je kleiner seine Kohlenstoffatomzahl und je einfacher die Bindung derselben ist. Die Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure scheint die besprochene Umwandlung der Lactone zu verhindern.

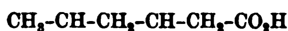
E. Hjelt (3) hat weitere (4) *Lactonsäuren* aus Allyläthenyltricarbonsäure und Allylbernsteinsäure erhalten. *Aethenyltricarbonsäureäther*, durch Einwirkung von Natriumäthylat und Monochloressigäther auf Malonsäureäther dargestellt (5), wurde durch Erwärmen mit Natrium und Allyljodid in *Allyläthenyltricarbonsäureäther* übergeführt, welcher zwischen 280 und 290° (gröfstentheils bei 282 bis 283°) überdestillirte. Derselbe wurde durch Erwärmen mit dem $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge Kalihydrat verseift, das Product mit Salzsäure neutralisirt und in der Wärme mit Chlorcalcium gefällt, die aus dem Calciumsalze in Freiheit gesetzte Säure in Aether aufgenommen, ins Baryum-

(1) Ber. 1883, 373. — (2) Ber. 1883, 373. — (3) Ber. 1883, 333 und 1258; Acta societatis scientiarum Finnicae, Tom. XIV. — (4) JB. f. 1882, 872. — (5) JB. f. 1880, 751; f. 1882, 830.

salz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden. Die *Allyläthenyltricarbonsäure* $C_3H_5-C(COOH)_2-CH_2-COOH$ krystallisirt in kleinen langgestreckten Tafeln, welche bei 151° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und bei fortgesetztem Erhitzen auf 150 bis 160° in *Allylbernsteinsäure* übergehen. Aus Wasser wird sie in warzenförmigen Aggregaten erhalten. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die durch Fällung dargestellten Salze des *Calciums*, *Baryums* und *Silbers* enthielten etwas weniger Base, als dem neutralen Salze entspricht. Das *Calciumsalz* ist ein körniges Pulver, das sich viel leichter in kaltem, als in warmem Wasser löst, die beiden anderen bilden dicke Massen. Die *Allylbernsteinsäure* $C_3H_5-CH(COOH)CH_2-COOH$, deren Bildung eben erwähnt wurde, krystallisirt aus Alkohol in kleinen triklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 93 bis 94°. Höher erhitzt giebt sie Wasser ab (dasselbe tritt schon bei der Bildung der Säure auf) und bei 250° destillirt ein farbloses Oel, welches nicht erstarrt und sich in Wasser nicht löst, aber in Berührung damit allmählich in Allylbernsteinsäure zurückgeht, demnach als deren *Anhydrid* anzusehen ist. Die Allylbernsteinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sie ähnelt in ihren Reactionen sehr der Propylbernsteinsäure (1). Das *Calciumsalz* $C_7H_8O_4Ca$ scheidet sich beim Abdampfen seiner Lösung krystallinisch und wasserfrei ab, beim Erkalten löst es sich wieder. Das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich und amorph. Aus einer neutralen Lösung der Säure wird durch Kupfersulfat das neutrale *Kupfersalz* als blaugrüner Niederschlag gefällt, durch Bleiacetat ein *basisches Bleisalz*, durch Silbernitrat ein amorphes *Silbersalz* $C_7H_8O_4Ag_2$. In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich Allylbernsteinsäure nicht leicht, aus der Lösung scheidet sich nichts ab. Wird dieselbe neben Kali und Schwefelsäure verdunstet oder mit Wasser aufgekocht und mehrmals mit Aether extrahirt, so hinterbleibt die mit der Allylbernsteinsäure isomere *Carbocaprolactonsäure* $C_3H_6(O)-CH(CO)-CH_2COOH$ als ein Oel,

(1) Waltz, JB. f. 1882, 884.

bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Säure bei 68 bis 69°. In Aether ist sie sehr schwer, in Wasser leichter löslich. Mit Baryumcarbonat in gelinder Wärme neutralisirt giebt sie das *Baryumsalz* $(C_7H_9O_4)_2Ba$ als glasähnliche, in Alkohol lösliche Masse; mit Barythydrat gekocht dagegen amorphes, in Alkohol unlösliches *oxypropylbernsteins. Baryum* $C_7H_{10}O_5Ba$, aus welchem auch ein entsprechendes *Silbersalz* dargestellt wurde. Die Carbocaprolactonsäure destillirt fast ohne Zersetzung bei ungefähr 260°. Mit Brom verbindet sich die Allylbernsteinsäure in Chloroformlösung zu einem unbeständigen Dibromid, bei dessen Bildung schon Bromwasserstoff auftritt. Beim Verdunsten der Lösung über Kalihydrat hinterbleibt ein Oel, welches mehr Brom enthält als der Formel $C_7H_9BrO_4$ entspricht, so daſs die spontane Bromwasserstoffabspaltung keine vollständige ist. — Allyläthenyltricarbonsäure löst sich schwierig in rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird die Lösung über Kalihydrat verdunstet, so hinterbleiben Krystalle von *Dicarbocaprolactonsäure* $C_3H_6(\overline{O)-C(COOH, C}O)-CH_2COOH$. Dieselbe löst sich schwer in Aether, leichter in Wasser und krystallisirt aus letzterem in Pyramiden, welche denen des rhombischen Schwefels gleichen, jedoch nach der mikroskopischen Untersuchung von Wiik triklin sind. Die Säure schmilzt bei 152 bis 153° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung der oben beschriebenen Carbocaprolactonsäure. Ihr *Baryumsalz* $C_8H_8O_6Ba$ wird auf gleiche Art wie das der letzteren Säure als weiſses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten; das *Silbersalz* $C_8H_8O_6Ag_2$ wird aus einer mit Ammoniak ein wenig erwärmten Lösung der Säure durch überschüssiges Silbernitrat als feines, lichtbeständiges Pulver gefällt. In Barytwasser löst sich die Säure klar auf, beim Kochen fällt das Baryumsalz der entsprechenden *Oxysäure* in Flocken aus. Hjelt giebt den beiden beschriebenen Lactonsäuren die Formeln :





Carbocaprolactonsäure





Dicarbocaprolactonsäure.

A. Michael (1) empfiehlt zur Darstellung von *Monobromessigsäure* Essigsäure mit einem kleinen Ueberschuſs von Brom und etwas Schwefelkohlenstoff (2) am Rückfluſskühler so lange auf 100° zu erhitzen, als noch Bromwasserstoff entweicht. Dibromessigsäure entsteht hierbei nicht. Die Materialien müssen absolut trocken sein; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 90 Proc. der theoretischen. Brompropionsäure und Brombuttersäure konnten auf diesem Wege (vielleicht in Folge eines geringen Wassergehaltes der Säuren) nicht erhalten werden.

A. Clermont (3) bereitete die *Aether der Trichloressigsäure* durch Vermischen äquivalenter Mengen Säure und Alkohol und Zusatz von Schwefelsäurehydrat, deren Quantität auf Bildung des Dihydrates berechnet war. Die Mischung erwärmt sich und wird schnell trübe (louchit). Durch Wasser wird dann der Aether abgeschieden. Der so dargestellte *Propyläther* siedet bei 187°, der *Amyläther* bei 217°.

L. Henry (4) hat nachgewiesen, daſs die Reactionsfähigkeit eines an Kohlenstoff gebundenen Chloratoms auch noch durch ein an das nächstfolgende Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom beeinfluſst wird. Monochloracetylchlorid wirkt leicht auf Glycolchlorhydrin unter Bildung von *Monochloressigsäurechloräthyläther* („*biprimären Dichloressigäther*" nach Henry) $ClCH_2-CO-O-CH_2-CH_2Cl$. Derselbe ist eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit von schwachem stechendem Geruch und brennendem Geschmack vom spec. Gewicht 1,3217 bei 10,6° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) und dem Siedepunkt 197 bis 198° (uncorrigirt). Wird der Aether in alkoholischer Lösung mit Jodnatrium erwärmt, so wird sehr schnell ein Chloratom durch Jod ersetzt, aber auch bei überschüssigem Jodnatrium nur eines und zwar unter Bildung von *Monojodessigsäurechloräthyläther* $JCH_2-CO-O-CH_2-CH_2Cl$. Dieser ist eine ziemlich dicke farblose, aber am Licht sich bräunende Flüssigkeit von sehr thränenreizendem Geruch, der Dichte 1,9540 bei 18° und gegen 240°

(1) Am. Chem. J. **5**, 202. — (2) Vgl. Hell und Mühlhäuser, JB. f. 1878, 675. — (3) Compt. rend. **96**, 437. — (4) Compt. rend. **97**,

unter starker Zersetzung siedend. Da derselbe sich beim Kochen mit Wasser unter Jodabscheidung zersetzt, so wurde für die Ermittelung der Constitution vorgezogen, ihn durch Einwirkung von Brom unter Wasser in *Bromessigsäurechloräthyläther* $BrCH_2-CO-O-CH_2-CH_2Cl$ überzuführen. Letzterer stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar von schwachem, zu Thränen reizendem Geruch und brennendem Geschmack, der Dichte 1,6499 bei 11,4° und bei 213 bis 215° unter geringer Zersetzung siedend. Er wird durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit Wasser verseift, unter Bildung von Bromessigsäure und Glycolchlorhydrin, woraus sich seine Formel, sowie die der Jodverbindung ergiebt.

Nach H. Anthoine (1) ist es für die Darstellung der *Anhydride der Chloressigsäuren* und der gemischten Anhydride derselben mit der Essigsäure nöthig, die Reaction zwischen dem Säurechlorid oder Phosphoroxychlorid und dem angewendeten Alkalisalz dadurch zu mäſsigen, daſs man letzteres mit Aether zu einem flüssigen Brei anrührt und erstere aus einem Topftrichter langsam dazu flieſsen läſst. Die Reaction wird durch Erwärmen der Mischung am Rückfluſskühler beendet, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Monochloressigsäureanhydrid läſst sich so nicht darstellen, weil sich monochloressigs. Natron nicht ohne Zersetzung vollkommen trocknen läſst. *Dichloressigsäureanhydrid* $C_4H_2Cl_4O_3$ ist eine farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit von schwächerem Geruch als die Säure, dem spec. Gewicht 1,574 bei 24° und dem Siedepunkt 130° bei 110 mm Druck; unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 214 bis 216°, indem es sich schnell verändert. *Trichloressigsäureanhydrid* $C_4Cl_6O_3$ [schon bekannt (2)] hat das spec. Gew. 1,6908 bei 20° und siedet unter 110 mm Druck bei 140°, bei gewöhnlichem Druck (222 bis 224°) unter Zersetzung. *Essigmonochloressigsäureanhydrid* $C_4H_5ClO_3$, aus Natriumacetat und Monochloracetylchlorid ist farblos, leicht beweglich, vom

(1) Chem. Centr. 1883, 791 aus Journ. Pharm. Chim. [5] **8**, 417. — (2) Buckney und Thomsen, JB. f. 1877, 684.

spec. Gewicht 1,201 bei 21°, Siedepunkt 120° bei 110 mm Druck, 168 bis 170° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung). *Essigdichloressigsäureanhydrid* $C_4H_4Cl_2O_3$, analog dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 125 bis 130° bei 110 mm Druck, 174 bis 176° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung). *Essigtrichloressigsäureanhydrid* $C_4H_3Cl_3O_3$ kann nur umgekehrt, d. h. aus Natriumtrichloracetat und Acetylchlorid dargestellt werden und bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,530 bei 20° und Siedepunkt 130° bei 110 mm Druck, 182° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung).

P. J. Meyer (1) hat im Anschlufs an Seine (2) Untersuchung über das Verhalten der Monochloressigsäure gegen aromatische Amine, das der *Dichloressigsäure* gegen Toluidin studirt. Erwärmt man 1 Mol. Dichloressigsäure mit 4 Mol. *o-Toluidin* auf dem Wasserbade, so löst sich das zuerst entstandene Salz im überschüssigen Toluidin zu einer gelben Flüssigkeit, in der Salzsäure nachweisbar ist, alsdann erfüllt sich die Masse mit gelben Krystallen. Aus der Lösung des Productes in heifsem Alkohol scheidet sich beim Erkalten *Di-o-tolylamidoessigsäure* $[(C_7H_7)NH]_2CH-COOH$ in schwach gelblichen, durchsichtigen Nädelchen aus, welche bei 239 bis 240° schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Säuren und Basen lösen. Aus der Lösung des Ammonsalzes wird durch Silbernitrat das flockige *Silberdoppelsalz* $(NH-C_7H_7)_2CH-CO_2Ag \cdot 2AgNO_3$ gefällt. — Ganz anders verhält sich Dichloressigsäure gegen *p-Toluidin*. Auch hier entsteht zwar zunächst eine Diamidosäure, aus dieser jedoch durch einen secundären Procefs ein *substituirtes Imesatin*, welches leicht in *p-Methylisatin* übergeführt werden kann; bei dieser Synthese des Isatins werden also, abweichend von allen bisherigen, die Kohlenstoffatome der Seitenkette von der Essigsäure geliefert. 1 Mol. Dichloressigsäure wird mit 4 Mol p-Toluidin (oder auch 1 Mol. Dichloracetamid mit 3 Mol. Toluidin) bei 100° erwärmt, bis das tief-

(1) Ber. 1883, 924 und 2261. — (2) JB. f. 1881, 677.

rothe Product krystallinisch erstarrt; dieses wird mit heifsem Wasser behandelt zur Entfernung des salzs. Toluidins (und des Salmiaks bei Anwendung von Dichloracetamid) und aus heifsem Alkohol krystallisirt. Die Darstellung kann auch in wässeriger oder alkoholischer Lösung ausgeführt werden. Das so erhaltene *p-Tolyl-p-methylisatin (p-Methylisatin-p-tolylimid)* $C_{16}H_{14}N_2O = C_8H_4(CH_3)NO{-}N(C_7H_7)$, dessen Bildung durch die Gleichung $2(C_7H_7)NH_2 + C_2H_2Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2HCl + H_2O + H_2$ erklärt wird, bildet prächtig goldgelbe glänzende Nadeln und Blättchen, welche bei 259° ohne Zersetzung zur dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und in Aether löslich sind. Mit concentrirter Natronlauge giebt es rothe Prismen eines Salzes, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Concentrirte Salzsäure spaltet die Verbindung in der Kälte unter vorübergehender Bräunung in p-Methylisatin und Toluidin, ebenso in der Wärme verdünnte Salzsäure oder Natronlauge, welche bei längerem Erwärmen p-methylisatins. Natron erzeugt. Mit Chlorphosphor und darauffolgender Reduction entstehen Farbstoffe, welche von den Einwirkungsproducten auf p-Methylisatin verschieden sind. Wird die Verbindung mit alkoholischem Ammoniak 2 bis 3 Stunden auf 100° erwärmt, so entsteht eine purpurviolette Lösung, welche einen krystallinischen Körper enthält, der durch wiederholtes Kochen mit Alkohol fast farblos wird, während Toluidin nebst einem Farbstoff in Lösung geht. Der neue Körper, das *p-Methylimesatin* $C_9H_7NO{-}NH$, bildet sehr feine, schwach gelbliche, seideweiche Nadeln, die sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden Masse vereinigen, nicht in Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer in siedendem löslich sind. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Imesatin (Diimidoisatin) Sommaruga's (1). — Das durch die oben erwähnte Spaltung des Tolylmethylimesatins entstehende *p-Methylisatin* $C_8H_4(CH_3)NO_2$ ist isomer mit dem Isatinmethyläther von Baeyer und Oekonomides (2). Es krystallisirt aus Alkohol oder noch

(1) JB. f. 1877, 512. — (2) JB. f. 1882, 624.

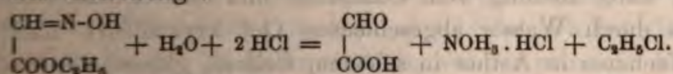
besser aus Salzsäure in tief rothen, durchsichtigen Krystallen, aus Wasser in glänzenden rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 187°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in heifser Salzsäure und in Alkohol, in Alkalien mit tiefvioletter, bei längerem Stehen oder Erwärmen gelber Farbe (unter Bildung methylisatins. Salze) und wird durch Salzsäure regenerirt. Seine Lösung färbt die Haut kirschroth. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Es zeigt die Indophenin- und mit Hydroxylamin die Ketonreaction. Mit p-Toluidin in absolutem Alkohol erwärmt verbindet es sich wieder zu p-Methylisatin-p-tolylimid, ebenso mit Anilin zu *Phenyl-p-Methylimesatin (p-Methylisatinphenylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO-N(C_6H_5)$, welches dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 239 bis 240° bildet, die sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol lösen; mit m-Bromtoluidin zu *m-Brom-p-tolyl-p-methylimesatin (p-Methylisatin-m-brom-p-tolylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO-NC_7H_6Br$, durchsichtigen, ziegelrothen Nadeln und Prismen, die bei 210° schmelzen und in Alkohol löslicher sind; mit o-Toluidin zu *o-Tolyl-p-methylimesatin (p-Methylisatin-o-tolylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO-NC_7H_7$, das aus Alkohol in durchsichtigen rothen Prismen vom Schmelzpunkt 191° krystallisirt. Alle diese substituirten p-Methylimesatine verhalten sich gegen Säuren und Alkalien wie das Ausgangsmaterial. Mit Hydroxylamin verbindet sich p-Methylisatin zu *p-Methylnitrosooxindol* $C_9H_8(NO)NO$, durchsichtigen gelben, bei 225 bis 226° schmelzenden Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig werden, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und in Kali unzersetzt mit gelber Farbe lösen. *p-Methylindophenin*, aus p-Methylisatin, Steinkohlentheerbenzol und Schwefelsäure dargestellt, entsprach nur annähernd der Formel $C_{13}H_9NOS$; es bildet ein indigblaues, beim Reiben kupferglänzendes Pulver, wenig löslich in Wasser, mit tiefblauer Farbe in Alkohol und Eisessig, leichter in concentrirter Schwefelsäure und heifsem Phenol. Mit Zink und Eisessig bildet es eine hellgrüne Küpe.

A. Michael und A. Comey (1) haben gefunden, dafs in dem *Phenylsulfonessigsäureäther* $C_6H_5SO_2-CH_2-COOC_2H_5$ der Wasserstoff des CH_2 ebenso durch Natrium ersetzbar ist wie der des Acetessigäthers, der Malonsäure u. s. w. Zur Darstellung des Phenylsulfonessigäthers wird eine alkoholische Lösung von benzolsulfins. Natron (erhalten durch Zusatz von 1 Mol. Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung der Säure) mit 1 Mol. Chloressigsäureäther 4 bis 5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Chlornatrium scheidet sich ab. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das hierin unlösliche Oel erstarrt nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wird. So wird der Aether in Bündeln langer Nadeln vom Schmelzpunkt 45° erhalten, unlöslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol. Durch Kochen mit Alkalien wird phenylsulfonessigs. Salz erhalten. Eine Mischung absolut-alkoholischer Lösungen dieses Aethers und Natriumäthylat erstarrt bald zu einer aus feinen weifsen Nadeln von *Natriumphenylsulfonessigäther* $C_6H_5SO_2-CHNa-COOC_2H_5$ bestehenden Masse. Die Verbindung ist in Wasser sehr löslich, wenig in kaltem, mäfsig in heifsem Alkohol (2). Wird eine Mischung von Phenylsulfonessigäther mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol erwärmt, so bildet sich unter Abscheidung von Chlornatrium *Benzylphenylsulfonessigäther* $C_6H_5SO_2-CH(CH_2-C_6H_5)-COOC_2H_5$, welcher nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Eingiefsen in Wasser abgeschieden wird und aus absolutem Alkohol in kurzen, bei 95 bis 96° schmelzenden Prismen krystallisirt, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol lösen. Durch nochmalige Behandlung desselben mit Natriumäthylat und Benzylchlorid wird ein bei 118° schmelzendes Dibenzylderivat erhalten. Die Monobenzylverbindung wird von Alkalien schwer angegriffen; durch Er-

(1) Am. Chem. J. 5, 116. — (2) Durch Kochen dieser Lösung wird eine gelatinöse Masse erhalten, die mit Säuren behandelt nicht mehr den ursprünglichen, bei 45° schmelzenden Aether giebt.

hitzen mit überschüssigem alkoholischem Natron in geschlossenem Rohr wird, wie aus der *Phenylsulfonpropionsäure* $C_6H_5-C_2H_3(SO_3H)-COOH$ (1), *Zimmtsäure* gewonnen.

M. Pröpper (2) hat die von Ihm (3) durch Einwirkung von rauchender *Salpetersäure* auf *Acetessigäther* und *Monochloracetessigäther* erhaltenen Körper näher beschrieben. Er faſst dieselben theils wegen ihrer weiter unten besprochenen Spaltungen, theils aus dem Grunde, daſs sich aus Dichloracetessigäther eine analoge Verbindung nicht bildet, nicht mehr als Nitrosoderivate, sondern als Isonitroso- oder Oximidoderivate des Essigäthers, d. h. Substitutionsproducte desselben durch die zweiwerthige Gruppe NOH auf (4). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Acetessigäther mit explosionsartiger Heftigkeit; beim Eingieſsen des Productes in Wasser scheidet sich *Oximidoessigäther* $C_4H_7NO_3$ = $CH(NOH)-COOC_2H_5$ als gelbes Oel ab, während Oxalsäure in Lösung geht. Dasselbe beginnt bei 100° zu sieden und fährt dann auch nach Entfernung der Flamme fort zu sieden, indem es sich unter allmählichem Steigen der Temperatur bis auf 250° vollständig zersetzt. Auch im Vacuum zeigt es keinen constanten Siedepunkt, mit Wasserdämpfen ist es nur in geringem Maſse und unter partieller Zersetzung (Entwicklung von Blausäure) flüchtig. Das Oel ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Es reagirt sauer und giebt mit Ammoniak und fixen Alkalien gelbliche Niederschläge. Durch Kochen mit Salzsäure wird der Oximidoessigäther unter Entweichen von Aethylchlorid zersetzt, die rückständige Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Hydroxylamin. Nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} CH{=}N{-}OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O + 2\,HCl = \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix} + NOH_3 . HCl + C_2H_5Cl.$$

sollte man Glyoxylsäure als Zersetzungsproduct erwarten, doch zerfällt diese wahrscheinlich in Oxalsäure und Glycolsäure.

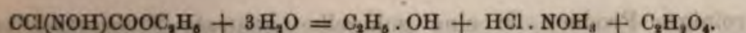
(1) Valet, Tufts College, Mass., 1883. — (2) Ann. Chem. **222**, 46; Ber. 1883, 67. — (3) JB. f. 1882, 840. — (4) Vgl. V. Meyer und Ceresole, JB. f. 1882, 451.

Durch Stehen mit überschüssiger Kalilauge, worin sich der Aether mit rother Farbe löst, wird er in Kohlensäure, Alkohol und Blausäure gespalten, vielleicht unter vorübergehender Bildung eines Oximidomethans, welches dann in Wasser und Blausäure zerfällt :



$$\begin{matrix} CH{=}N{-}OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,KOH = CO_3K + C_2H_5OH + CH_2NOH.$$

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt der Oximidoessigäther eine undeutliche rothgelbe Färbung. Reductionsmittel erzeugen schmierige Zersetzungsproducte. Die *salzartigen Verbindungen* des Aethers sind entweder nach der Formel $CH(NOM){-}COOC_2H_5$ oder $CM(NOH)COOC_2H_5$ zusammengesetzt. Das *Natriumsalz* $C_4H_6NaNO_3 \,.\, {}^1/_2 H_2O$ wird aus der alkoholischen Lösung des Aethers durch Natriumalkoholat als voluminöser weifser Niederschlag gefällt. Es läfst sich aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisiren und bildet dann schöne fettglänzende Nadelbüschel. In Aether und Benzol ist es nicht, in Alkohol etwas löslich. Erhitzt verpufft es heftig. Das *Kaliumsalz* wird wie das vorige erhalten, von dem es sich durch grofse Zerfliefslichkeit unterscheidet. Das *Ammoniumsalz* $C_4H_6(NH_4)NO_3 \,.\, H_2O$ wird auf analoge Weise in feinen Nädelchen gewonnen, die beim Erhitzen nicht verpuffen. In der Lösung des Natriumsalzes erzeugt *Silbernitrat* einen amorphen gelben, beim Erhitzen heftig verpuffenden Niederschlag, Kupfersulfat einen schmutziggrünen, Bleinitrat einen gelben, Mercuronitrat einen grauen, Baryumacetat einen gelblichweifsen, sehr leicht löslichen. — Auf *Monochloracetessigäther* wirkt rauchende Salpetersäure weniger heftig ein, unter Bildung von Oxalsäure und *Chloroximidoessigäther*. Das durch Wasser abgeschiedene Oel krystallisirt nach dem Aufnehmen in Aether in schönen, weifsen, glänzenden Säulchen vom Schmelzpunkt 80° und der Zusammensetzung $C_4H_6ClNO_3 = CCl(NOH){-}COOC_2H_5$. Sie sind, wenn rein, geruchlos, aber von brennendem Geschmack. In Alkohol und Aether ist der Chloroximidoessigäther sehr leicht löslich, durch anhaltendes Kochen mit Wasser zerfällt er in Alkohol, salzs. Hydroxylamin und Oxalsäure :



$$CCl(NOH)COOC_2H_5 + 3\,H_2O = C_2H_5\,.\,OH + HCl\,.\,NOH_3 + C_2H_2O_4.$$

Auf Dichloracetessigäther ist Salpetersäure ohne Einwirkung. Das Verhalten des Acetessigäthers und Monochloracetessigäthers gegen rauchende Salpetersäure ist analog dem von V. Meyer und Ceresole (1) untersuchten Verhalten des Acetessigäthers und Methylacetessigäthers gegen salpetrige Säure. Auf die Bemerkungen von Hantzsch (2) zu vorstehender Mittheilung kann hier nur verwiesen werden.

Erhitzt man nach M. Nencki (3) *Chloressigsäure* mit 3 Thl. trocknem *Ammoniumcarbonat*, so beginnt die Reaction unter Schmelzung der Masse bei 60 bis 70°; während dann die Temperatur auf 130° steigt, wird das Product wieder fest. Durch Kochen desselben mit Wasser und Bleioxyd bis zur Entfernung des Ammoniaks, Entbleiung mit Schwefelwasserstoff, Concentriren des Filtrats und Kochen mit Kupfercarbonat wurden 20 Proc. der berechneten Menge an *Glycocoll* erhalten.

Th. Curtius (4) theilte eine weitere Untersuchung über das *Glycocoll* mit. *Acetylglycocolläther* (Schmelzpunkt 48°; Siedepunkt 260°) spaltet sich bei der Behandlung seiner warmen alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in Essigäther und *salzs. Glycocolläther* ($CH_3{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH + HCl = CH_3{-}COOC_2H_5 + NH_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5\,.\,HCl$). Diese schon von Kraut (5) erhaltene Verbindung ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich, schmilzt bei 144° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; sie besitzt grofses Krystallisationsvermögen und bildet mit Platinchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz. Durch Kochen mit wässerigem Alkali wird sie verseift. Wird die concentrirte wässerige Lösung der Verbindung mit *Natriumnitrit* versetzt, so scheidet sich bald in beträchtlicher Menge ein gelbes Oel ab, welches man mit Aether aufnehmen kann. Läfst man dasselbe einige Zeit mit Barytwasser stehen und destillirt dann mit Wasserdampf, so geht anfangs ein Theil der Verbindung unzersetzt über. Das so ge-

(1) JB. f. 1882, 758. — (2) Ann. Chem. **222**, 65. — (3) Ber. 1883, 2827. — (4) Ber. 1883, 752 und 2230. — (5) JB. f. 1875, 734.

reinigte Product ist eine goldgelbe neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem starkem Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar, von der Formel $C_4H_6N_2O_2$. An der Luft verflüchtigt sie sich schnell. Auf 110° erhitzt zersetzt sie sich plötzlich mit grofser Heftigkeit. Gegen Alkalien sehr beständig, wird sie durch Säuren, durch Kochen mit Wasser oder Alkohol sogleich unter heftiger Stickstoffentwicklung zersetzt (schon kaltes Wasser wirkt zersetzend); hierbei entsteht bei der Behandlung mit Salzsäure : Monochloressigäther, mit Wasser : Glycolsäureäther resp. Glycolsäure und Alkohol, mit Alkohol : Aethylglycolsäureäther. Die Substanz besitzt somit die Eigenschaften einer Diazoverbindung, enthält aber die Elemente von 1 H_2O weniger als ein *Diazoessigäther* ($C_4H_6N_2O_2 = (OH)N_2CH_2$–$COOC_2H_5$ — H_2O). — Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von salzs. Glycocolläther die berechnete Menge Silberoxyd und schüttelt mit Aether oder Chloroform aus, so hinterläfst dieser, durch trockne Luft verdunstet, *Glycocolläthyläther* als farbloses, flüchtiges, eigenthümlich (an Cacao erinnernd) riechendes Oel, das mit Chlorwasserstoff Nebel bildet und Kohlensäure anzieht. Es ist aufserordentlich unbeständig und kann nur in wasserfreiem Aether eine Zeit lang aufbewahrt werden. Mit verdünnter Salzsäure eingedampft hinterläfst es wieder salzs. Glycocolläther. Wird die wässerige Lösung des Glycocolläthers sich selbst überlassen oder eingedampft, so scheidet sich *Glycocollimidanhydrid* CH_2NHCO in schwer löslichen centimeterlangen Tafeln aus (aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt Glycocoll); versucht man den Glycocolläther zu destilliren, so zersetzt er sich unter Hinterlassung einer schwer löslichen und hoch schmelzenden stickstoffreichen Base, welche intensive Biuretreaction giebt; beide Zersetzungsproducte entstehen gleichzeitig, wenn feuchter Glycocolläther im Vacuum aufbewahrt wird. Das *Glycocollimidanhydrid* reagirt neutral, giebt aber ein Platindoppelsalz; es ist nur in heifsem Wasser und Weingeist leicht löslich und kann aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisirt werden. Rasch erhitzt schmilzt und verflüchtigt es sich gegen 280° unzersetzt in schönen Nadeln,

langsam erhitzt verkohlt es zum Theil. Vielleicht ist seine Formel $(CH_2NHCO)_2$. — Die Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Glycocollsilber* verläuft der von *Benzoylchlorid* (1) analog. Das Endproduct der Reaction ist eine Säure, welche der dort erhaltenen (γ-) Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ physikalisch sehr ähnlich ist, die charakteristische Biuretreaction giebt und beim Kochen mit Säuren Essigsäure abspaltet. Beide Säuren werden übrigens vortheilhafter durch Schmelzen von Glycocoll mit Acetyl- resp. Benzoylglycocolläther dargestellt. Mit letzterem wird bei 180° die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ in beträchtlicher Menge und sofort rein erhalten, da sich hierbei die Hippurylamidoessigsäure (sogenannte β-Säure) nicht zu bilden scheint; dagegen entstehen kleine Mengen einer bei 172° schmelzenden Säure $C_{13}H_{15}N_3O_5 . H_2O$ (das Wasser entweicht bei 110°; das *Silbersalz* entspricht ebenfalls der Formel $C_{13}H_{14}N_3O_5Ag$), welche sich zum Hippurylglycocoll zu verhalten scheint, wie dieses zur Hippursäure und demnach als *Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure* $C_7H_5O–NH–CH_2–CO–NH–CH_2–CO–NH–CH_2–COOH$ aufzufassen wäre. — Durch Erhitzen von Hippursäureäther mit Harnstoff auf 140 bis 150° wird *Hippurylharnstoff* $C_{10}H_{11}N_3O_3$ = $CO(NH_2)NH–CO–CH_2–NHCOC_6H_5$ in silberglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 216° unter Zersetzung schmelzen und mit Säuren gekocht in Hippursäure und Harnstoff zerfallen. Neben demselben entsteht eine neutrale, bei 189° schmelzende Verbindung. — *Acetursäure* wird am besten durch Kochen von Glycocoll mit Essigsäureanhydrid und Benzol gewonnen. Ihre Verbindungen sind sämmtlich sehr leicht löslich, ihre Aether sieden unzersetzt.

A. Ehrlich (2) wiederholte die Darstellung des *o-Tolylglycocolls* (3), um die Widersprüche in den Angaben von

(1) JB. f. 1882, 903. — (2) Ber. 1883, 204. — (3) Ehrlich nennt die Verbindung fälschlich Toluylglycocoll, worunter nur das Homologe des Benzoylglycocolls (Hippursäure) verstanden werden kann. Derselbe Fehler kehrt in den Namen der Derivate wieder. Das weiter unten beschriebene Tolylglycocolltoluidid und Xylylglycocollxylidid wird sogar wunderlicher Weise mit den Synonymen Ditoluyloxäthylenharnstoff resp. Dixylyloxäthylenharnstoff belegt, während die Verbindungen gar keine Harnstoffe sind

Staats (1) und Cosack (2) aufzuklären. Die angewandte Methode war die von Schwebel (3) für das p-Tolylglycocoll benutzte, d. h. es wurden 2 Mol. o-Toluidin mit 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammengebracht und nach Verdampfung des Aethers 20 bis 25 Minuten mit wenig Wasser gekocht, nach welcher Zeit eine deutliche Salzsäurebildung eintrat. Eine Rothfärbung (Staats) trat hierbei nicht ein, dagegen besafs das Product den von Staats angegebenen Schmelzpunkt 150°. Zur Gewinnung von o-Tolylglycocolläther wurden 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Chloressigäther bis zur deutlichen Salzsäurebildung (ungefähr 15 Minuten) erwärmt; der gesuchte Körper konnte aus dem Product zwar nicht im reinen Zustande isolirt werden, wohl aber eine bei 275 bis 278° siedende Flüssigkeit, welche ihn wahrscheinlich enthielt. Durch halbstündiges Kochen derselben Mischung am Rückflufskühler wird *o-Tolylglycocolltoluidid* $(C_7H_7)NH-CH_2-CO-NH(C_7H_7)$ erhalten, welche sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser allmählich in speerförmigen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 91 bis 92°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Salzsäure. *α-m-Xylylglycocoll* $C_{10}H_{13}NO_2$ wird mit α-m-Xylidin in analoger Weise wie Tolylglycocoll bereitet. Aus der heifs filtrirten wässerigen Lösung scheidet es sich während des Erkaltens aus. Aus wenig verdünntem Alkohol krystallisirt es in flachen, schief abgestumpften Prismen vom Schmelzpunkt 132 bis 134°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Durch viertelstündiges Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. Xylidin mit 1 Mol. Chloressigäther wurde, wie bei o-Toluidin, ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel (Xylylglycocolläther ?), durch halbstündiges Erhitzen dagegen leicht *α-m-Xylylglycocollxylidid* $(C_8H_9)NH-CH_2-CO-NH(C_8H_9)$ erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in derben, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Salzsäure lösen.

(1) JB. f. 1880, 538. — (2) Daselbst, 539. — (3) JB. f. 1877, 760.

H. Kiliani (1) untersuchte, veranlafst durch Seine (2) Beobachtung betreffend die Bildung von *Glycolsäure* aus verschiedenen Kohlehydraten durch Silberoxyd, die Einwirkung des letzteren auf *Glycerin*. Dasselbe reducirte in verdünnter wässeriger Lösung bei 60° Silberoxyd nur langsam, viel schneller in alkalischer Lösung. Nach vierstündigem Digeriren von 10 g Glycerin (1,226) mit 200 g Wasser, 6 g Kalkhydrat und dem aus 60 g Silbernitrat dargestellten Oxyd bei 60° war alles Silberoxyd reducirt. Durch Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure, Kochen, Filtriren und Eindampfen wurden 4,6 g lufttrockenes *glycols. Calcium* gewonnen; aus der Mutterlauge krystallisirte ameisens. Kalk.

A. Hölzer (3) hat verschiedene Methoden zur *Darstellung* von *Glycolsäure* vergleichend untersucht und empfiehlt hierzu die Zersetzung von Monochloressigsäure mit Calciumcarbonat. 500 g der ersteren werden in vier Liter Wasser gelöst und mit 560 g Marmor auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, an dem meistens drei Schichten zu unterscheiden sind : die oberste besteht aus sehr feinen und dünnen Krystallen von wasserhaltigem Calciumglycolat, lufttrocken $(C_2H_3O_3)_2Ca . 4 H_2O$, die mittlere aus mikroskopischen sechsseitigen Säulen des wasserfreien Salzes, die unterste aus mikroskopischen regulären Octaëdern eines *Doppelsalzes von Chlorcalcium* und *Calciumglycolat* $C_2H_3O_3CaCl . 3 H_2O$. Durch Wiederanwärmen des Kolbens wird die obere Schicht in Lösung gebracht und abgegossen, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und mit jener Lösung vereinigt. Das aus dieser Lösung ausgeschiedene wasserhaltige Salz wird durch Filtriren, Pressen u. s. w. gereinigt (Ausbeute aus obiger Menge 495 g = 66,3 Proc. der Theorie), die Glycolsäure daraus durch Fällung des Kalkes mit der genau erforderlichen, nach einer Kalkbestimmung berechneten Menge Oxalsäure abgeschieden und nach passender

(1) Ber. 1883, 2414. — (2) JB. f. 1881, 768, 1009, 1020; f. [illegible] 22. — (3) Ber. 1883, 2954.

Concentration zur Krystallisation gebracht (erhalten 215 g). Die bis 1,5 cm grofsen Krystalle gehörten dem rhombischen System an und zeigten den Schmelzpunkt 78°.

Forcrand (1) hat die *Bildungswärme der Glycolsäure aus Glycolid* durch die Lösungswärme desselben in der äquivalenten Menge Natriumcarbonat bestimmt. Letztere wurde im Mittel = 11,96 cal (Abweichung vom Mittel ± 0,14) gefunden. Aus der bekannten Neutralisationswärme der Glycolsäure durch Natriumcarbonat (= + 13,60 cal) und der Lösungswärme der festen Glycolsäure (= — 2,76) berechnet sich sonach die gesuchte Hydratationswärme des Glycolids zu 11,96 — (13,60 — 2,76) = + 1,12 cal. Die Reaction ist also eine exothermische.

M. Napolitano (2) hat einige Salze der *p-Kresolglycolsäure (p-Kresoxacetsäure)* (3) C_7H_7–O–CH_2–COOH beschrieben. Das *Natriumsalz* ist in kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in warmem, aus dem es zuerst in kleinen glänzenden Blättchen $C_9H_9O_3Na . H_2O$, dann in langen dünnen Prismen mit $^1/_2 H_2O$ anschiefst. Das *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba . 2 H_2O$ krystallisirt aus warm gesättigter Lösung beim Abkühlen zuerst in glänzenden Blättchen, dann in langen seideglänzenden Prismen; beide enthalten 2 Mol. Wasser. Das *Bleisalz* $(C_9H_9O_3)_2Pb . H_2O$ ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt etwas schwierig in Blättchen. Seine wässerige Lösung erleidet beim Erwärmen eine geringe Zersetzung.

J. Bizio (4) weist, gegenüber einer Mittheilung von G. Fleury (5), wonach eine verdünnte Lösung von *Oxalsäure* (0,4 bis 0,6 g im Liter enthaltend) nach einigen Jahren ihre saure Reaction verloren hatte unter gleichzeitiger Bildung von Flocken einer kryptogamischen Vegetation — eine übrigens jedem Analytiker bekannte Erscheinung — unter sehr energischer Wahrung Seiner Prioritätsrechte auf Seine (6) Beobachtungen über die Zersetzung verdünnter Oxalsäurelösungen hin,

(1) Bull. soc. chim. [2] **40**, 57. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 73. — (3) Gabriel, JB. f. 1881, 823. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 381. — (5) Journ. de pharm. et de chim. 1883, 388. — (6) JB. f. 1870, 643.

in welchen es sich jedoch, wie es Referenten erscheint, nur um die oxydirende Wirkung der Luft handelt.

Mathieu-Plessy (1) zeigte an, dafs eine wässerige *Oxalsäurelösung* bei 200° *Aluminium* angreift, und auf dreibasisches Aluminiumsulfat unter Bildung von *dreibasischem Aluminiumoxalat* $C_2O_3 . Al_2O_3 . 2H_2O$ einwirkt.

Nach J. Philipp (2) löst eine Lösung von saurem *Kalium-* oder *Ammoniumoxalat* mehr *Beryllerde,* als der Formel des normalen Kaliumberylliumoxalats $Be_2(C_2O_4)_3 . 3K_2C_2O_4$ resp. Ammoniumberylliumoxalats $Be_2(C_2O_4)_3 . 3(NH_4)_2C_2O_4$ entspricht. Während die mit Ammoniumoxalat hergestellte Lösung kein gut charakterisirtes Salz ergiebt, krystallisirt aus der eingeengten Kaliumsalzlösung ein *basisches Kalium-Berylliumoxalat* $Be_2(C_2O_4)_3 . 3K_2C_2O_4 . B_2(OH)_6 . 5H_2O$ in glasglänzenden, stark lichtbrechenden, aber gekrümmten Krystallen. Dieselben verlieren bis 170° erhitzt $5H_2O$, während die letzten $3H_2O$ erst bei 250 bis 260° entweichen, was zur Annahme von Berylliumhydroxyd führt. Die Lösung des Salzes zeigt gegen Lackmus saure, gegen Cochenille alkalische Reaction.

S. Birnie (3) hat die *Zersetzung des Ferrooxalats* durch Erhitzen in einem Stickstoff- und Wasserstoffstrome sehr eingehend untersucht und giebt folgendes Résumé Seiner Resultate : Das krystallisirte Ferrooxalat (aus einer Lösung von Eisenvitriol durch Oxalsäure gefällt) verliert bei längerem Erhitzen im *Stickstoffstrom* schon wenig über 100° einen Theil seines Krystallwassers und ein wenig Kohlensäure. Unter 200° etweicht alles Wasser, unter 340° tritt totale Zersetzung ein. Die dabei entwickelten Gase enthalten ungefähr 5 Proc. Kohlensäure *mehr* (wie alle folgenden Procentzahlen auf das Gewicht des Oxalats bezogen) und 5 Proc. Kohlenoxyd *weniger* als gleichen Volumen beider entsprechen würde. Der schön schwarze Rückstand besteht aus *Eisenoxydul*, enthält aber immer eine kleine Menge (1 bis 1,5 Proc.) Kohle und gewöhnlich etwas

(1) Compt. rend. **97**, 1033. — (2) Ber. 1883, 752. — (3) Rec. trav. chim. **2**, 273.

(0,3 bis 2 Proc.) Eisen; er ist pyrophorisch, wenn er nicht über 390 bis 400° erhitzt wurde. In einem *Wasserstoffstrome* verläuft die Zersetzung bis 340° ebenso wie in Stickstoffgas, mit der Abweichung, daſs die Kohlensäure gleich ist oder um 2 bis 3 Proc. *weniger* beträgt, als gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd entsprechen würde. Bei ungefähr 370° wird das Eisenoxydul durch den Wasserstoff reducirt, das Product enthält immer etwas Kohle (1 bis 2 Proc. — wie immer, des Oxalats — bisweilen auch mehr). Es ist nach dem Erhitzen auf 435° pyrophorisch, nicht aber bei 470°; es zersetzt das Wasser merklich schon bei 10°, sehr stark bei 50 bis 60°. Das pyrophorische Eisenoxydul oder Eisen verdanken diese Eigenschaft *nicht* einem Gehalt an brennbaren Gasen.

R. Anschütz (1) hat die bisher unbekannte *Aethyloxalsäure* $COOC_2H_5–COOH$ erhalten durch *langsames* Erhitzen gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols auf 135°, Erkalten, Abgieſsen von der ausgeschiedenen Oxalsäure, Destillation unter stark vermindertem Druck aus einem auf höchstens 140° erhitzten Paraffinbad und zweimalige Rectification unter stark vermindertem Druck. Sie ist eine stark sauer reagirende Flüssigkeit vom spec. Gewicht $d^{20}_{4} = 1,2175$, welche durch Wasser in Oxalsäure und Alkohol zersetzt wird. Sie siedet unter 15 mm Druck bei 117° (neutraler Oxaläther unter 16 mm Druck bei 87 bis 88°) und zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck hauptsächlich in Ameisenäther und Oxaläther.

Thiooxalsäureäther $C_2H_5S–CO–CO–OC_2H_5$ entsteht nach H. F. Morley und W. J. Saint (2) durch Eintropfen von Mercaptan in gut gekühlten Chloroxalsäureäther ($ClCOCOOC_2H_5 + C_2H_5SH = C_2H_5S–CO–CO–OC_2H_5 + HCl$). Nach Zusatz der berechneten Menge Mercaptan wird die Flüssigkeit am Rückfluſskühler gekocht, wobei Ströme von Chlorwasserstoff entweichen, dann destillirt und fractionirt. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch, dem

(1) Ber. 1883, 2412. — (2) Chem. Soc. J. 43, 400.

Siedepunkte 217° (corr.) und dem spec. Gewicht 1,1446 bei 0°. Durch Erwärmen mit Kalilauge, auch schon mit Wasser, langsam auch durch kaltes Wasser wird er in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan zersetzt, an feuchter Luft verwandelt er sich in eine krystallinische Masse von Oxalsäure. Trocknes Ammoniak verwandelt den Aether in Oxamäthan, alkoholisches Kali in äthyloxals. Kali. Versuche, den Thioxalsäureäther durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloroxalsäureäther oder von Phosphorpentasulfid auf Oxaläther zu erhalten, waren erfolglos.

Nach C. F. Mabery und F. C. Robinson (1) verbindet sich *β-Dibromacrylsäure* CBr_2=CH–COOH (2) (Schmelzpunkt 86°), abweichend von der isomeren *α*-Säure (3), bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* mit Brom, wohl aber beim Erhitzen mit einem kleinen Ueberschufs an Brom auf 100° im geschlossenen Rohr. Die so entstehende *Tetrabrompropionsäure* $C_3H_2Br_4O_2$ (= CBr_3–CHBr–COOH ?) krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff bei langsamer Verdunstung in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120°. In heifsem Wasser ist sie etwas löslich und scheidet sich daraus zuerst als ein Oel aus, das beim weiteren Abkühlen in dicken Prismen krystallisirt. Durch Kochen wird die wässerige Lösung unter Trübung (Bildung von Tribromäthylen ?) zersetzt. Die folgenden Salze wurden mit Hülfe der Carbonate in der Kälte bereitet : *Baryumsalz* $(C_3HBr_4O_2)_2Ba . {}^1/_2 H_2O$; flache, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen in Brombaryum, Kohlensäure und Tribromäthylen, welches mit Brom das bei 53° schmelzende Pentabromäthan gab. *Calciumsalz* $(C_3HBr_4O_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in Büscheln mikroskopischer Nadeln. *Kaliumsalz* $C_3HBr_4O_2K . 2 H_2O$; büschelförmige Nadeln, deren wässerige Lösung durch Erhitzen schnell zersetzt wird. Alkoholische Kalilösung spaltet die Säure in der Kälte in Bromwasserstoff und *Tribromacrylsäure*, Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, verbindet

(1) Am. Chem. J. 5, 251. — (2) Daselbst 4, 276; Am. Acad. Proc. 17, 153; JB. f. 1882, 825. — (3) JB. f. 1882, 822.

sich aber mit der zum Schmelzen erhitzten Säure zu einer Dichlortribrompropionsäure. Eine bei 0° mit Chlor gesättigte Lösung von Brompropiolsäure bildet allmählich Bromdichloracryläure.

C. F. Mabery und R. D. Wilson (1) fanden, dafs die von Mabery und Weber (2) beschriebene *Chlortribrompropionsäure* beim Kochen mit Barytwasser nicht, wie es anfangs schien, in Chlorbaryum und Tribromäthylen, sondern in Brombaryum, Kohlensäure und *Chlordibromäthylen* zersetzt wird: $(C_3HClBr_3O_2)_2Ba = 2\,C_2HClBr_2 + BaBr_2 + 2\,CO_2$. Letzteres geht, mit Bromwasser behandelt, in ein Chlortetrabromäthan C_2HClBr_4 über, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 33° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem Chlortetrabromäthan $CHBr_2$–$CClBr_2$, welches Wallach und Bischoff (3) aus der β-Dichloracrylsäure CCl_2=CH–COOH durch Ueberführung in Chloracetylen CH≡CCl und Addition von Brom erhielten. Durch Behandlung der Chlortribrompropionsäure mit alkoholischer Kalilösung wird neben Chlorkalium Tribromacrylsäure in geringer Menge gewonnen.

Nach J. M. Lovin (4) entstehen bei der Einwirkung von 1 Mol. α-Chlorpropionsäure auf 2 Mol. Kaliumsulfhydrat *Thiomilchsäure* und *Thiodilactylsäure*; auf Zusatz von Chlorbaryum fällt Baryumthiodilactat aus, während Thiomilchsäure in Lösung bleibt und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Aether gewonnen wird. Die Thiodilactylsäure ist das Product einer secundären Reaction zwischen Kaliumthiolactat und Kaliumchlorpropionat. *Aethylidenthiomilchsäure* CH_3–CH(SH)–COOH ist ein farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, im Vacuum unzersetzt destillirbares Oel. Mit Eisenchlorid giebt sie eine bald verschwindende indigblaue Färbung, die alkalische Lösung wird hierdurch bei Luftzutritt intensiv purpurroth gefärbt. Ueberschüssiges Kupfersalz erzeugt eine violette Fär-

(1) Am. Chem. J. **5**, 525. — (2) JB. f. 1882, 821. — Ann. Chem. **203**, 89 (JB. f. 1880, 774). — (4) Ber. 1888, 789 (Ausz. aus des Verfassers Dissertation, Lund).

bung. Das *Baryumsalz* ist amorph. Quecksilberoxyd, zu der warmen wässerigen Lösung der Säure gesetzt, giebt krystallisirte *Quecksilberthiomilchsäure* $(-SC_2H_4-CO_2H)_2Hg$. Durch Silbernitrat, Wismuthnitrat, Platinchlorid und Cuprisalz entstehen ebenso *Silberthiomilchsäure* $C_2H_4(SAg)-CO_2H$, *Wismuththiomilchsäure* $(-SC_2H_4-CO_2H)_3Bi$, *Platothiomilchsäure* $(-SC_2H_4-CO_2H)_2Pt$ und *Kupferthiomilchsäure*. Sie bilden feste, amorphe, in Alkalien lösliche Körper. Der *Thiomilchsäureäther*, durch Erwärmen der absolut-alkoholischen Säurelösung mit Schwefelsäure erhalten, siedet bei 150 bis 160° unter partieller Zersetzung. — *Dithiolactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S_2$ entsteht durch Oxydation der Thiomilchsäure z. B. durch Luft bei Gegenwart von Eisenhydroxyd, am leichtesten durch Jod. Böttinger's (1) Schwefelmilchsäure und Schacht's (2) Monosulfomilchsäure sind wahrscheinlich unreine Dithiolactylsäure. Sie bildet körnige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 142°. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Die *Thiodilactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S$, ein Anhydrid der Thiomilchsäure, krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 125°. In der Wärme giebt sie ein sehr schwer lösliches krystallisirtes, in der Kälte ein leicht lösliches amorphes *Baryumsalz*. — Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure bildet sich ein, schon von Böttinger beobachteter krystallinischer Körper, welcher als *Trithiodilactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S_3$ betrachtet wird. — *Aethylenthiomilchsäure* wird durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β-Jodpropionsäure erhalten. Sie bildet ein farbloses, leicht lösliches Oel und ist leichter oxydirbar als Aethylidenthiomilchsäure; es entsteht hierbei Aethylendithiodilactylsäure. Auch die Aethylenthiomilchsäure giebt eine *Quecksilber-*, *Kupfer-* und *Wismuthverbindung*.

C. Böttinger (3) bemerkt zu vorstehender Mittheilung, dafs Seine (4) Angaben über die *Schwefelmilchsäure* vollkommen mit denen Lovin's über *Dithiodilactylsäure* übereinstimmen,

(1) JB. f. 1876, 527; f. 1877, 697; f. 1879, 611. — (2) JB. f. 1864, 368. — (3) Ber. 1883, 1046. — (4) JB. f. 1879, 611.

jedoch vollständiger seien. Die Dithiodilactylsäure giebt mit Eisenchlorid auch nach Zusatz von Alkali keine Reaction, kein „saures Kaliumsalz“ und wird von kochender ammoniakalischer Silberlösung in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gespalten.

Derselbe (1) beschrieb Condensationsproducte der *Brenztraubensäure* mit *Phenolen*, welche analog denen mit Kohlenwasserstoffen (2) erhalten werden, jedoch sämmtlich, ebenso wie ihre Derivate, vollständig amorph sind. Zur Darstellung von *Diphenopropionsäure* $C_{15}H_{14}O_4$ wird unter stetem Umschütteln Phenol in kleinen Antheilen in die durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Brenztraubensäure in concentrirter Schwefelsäure eingetragen und die dunkelrothe Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis gegossen, wodurch das weifse körnige Condensationsproduct abgeschieden wird ($C_3H_4O_3 + 2 C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$). Die Diphenopropionsäure löst sich leicht in Aceton, nicht in Wasser, heifsem Benzol oder Chloroform. In Aether oder dessen Dämpfen zerfliefst sie, ohne sich zu lösen. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht, Säuren scheiden sie als leimartige Gallerte wieder aus. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen. Das *Baryumsalz* $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba$, *Calciumsalz* $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca$, *Silbersalz* und *Bleisalz* sind amorphe, schwer, resp. nicht lösliche Niederschläge. Mit Salzsäure auf 220° erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von Kohlensäure und einer schwarzen amorphen Substanz. *Dibromdiphenopropionsäure* $C_{15}H_{12}Br_2O_4$ wird durch allmählichen Zusatz von überschüssigem Brom zu der unter Chloroform befindlichen Säure erhalten. Sie bildet ein lichtgelbes, elektrisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver. Mit Salzsäure auf 230° erhitzt giebt sie Brom, Kohlensäure und eine schwarze Substanz. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt sich Diphenopropionsäure stark, mitunter bis zum Kochen; nach Vollendung der Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° wird durch Wasser *Diacetyldiphenopropionsäure* $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$ gefällt. Sie wird aus einer Lö-

(1) Ber. 1883, 2071 und 2404. — (2) JB. f. 1881, 768.

sung in Essigäther durch Benzol als graugelbe, in Aceton leicht, in Chloroform schwer lösliche Substanz gefällt. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht; aus letzterer Lösung wird durch Chlorbaryum das amorphe *Baryumsalz* $(C_{19}H_{17}O_8)_2Ba$ gefällt. *Dibromdiacetyldiphenopropionsäure* $C_{15}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_4$ wird durch Behandlung der vorigen Verbindung unter Chloroform mit Brom als gelbliche Substanz erhalten, welche sich mit Ammoniak zunächst violett, dann schmutzig färbt und hierauf in Lösung geht. — *Dipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_{14}O_8$ wird vermittelst Pyrogallol in ähnlicher Weise wie die Diphenopropionsäure bereitet. Sie hinterbleibt beim Eintrocknen ihrer wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (in höherer tritt Anhydrisirung ein) als rothe, rissige, harzglänzende Masse, welche zerrieben ein rothes, in kaltem Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver darstellt. In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich schwieriger als in Wasser und wird aus letzterem durch Kochsalz gefällt. In Eisessig, Aceton und Alkohol löst es sich leicht, weniger in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether, nicht in Chloroform. Es schmilzt bei etwa 162° unter Zersetzung. Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in verdünntem Ammoniak mit violetter, in verdünnten Alkalien und kohlens. Alkalien mit blauer Farbe. Die wässerige Lösung giebt mit Barytwasser und Kalkwasser blaue Niederschläge; die wenig Ammoniak enthaltende ebensolche mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Kupfersulfat, mit Silbernitrat einen schwarzen. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure schwärzlich. Das bei 100° getrocknete, fast schwarze *Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_{15}H_{13}O_8)_2Ba$. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf die Säure scheint ein Methyläther, in analoger Weise ein Aethyläther zu entstehen. Wird die Säure zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, dann in Aether gegossen, so scheidet sich eine braungelbe Substanz in geringer Menge aus, welche ein *Tetraacetylderivat* zu sein scheint; die ätherische Lösung hinterläſst beim Verdunsten und Behandlung des Rückstandes mit Wasser gröſsere Mengen eines *Diacetylderivates* $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$ als graues Pulver, welches bei 100°

schmilzt. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Alkohol, Essigäther und verdünnter Natronlauge, nicht in verdünnten kohlens. Alkalien. Durch Eintragen von Brom in eine Lösung der Diacetylverbindung in Eisessig und Chloroform, Verdunstung des letzteren und Zusatz von Wasser wird die Verbindung $C_{15}H_5Br_5(C_2H_3O)_2O_7$ als braunes, in Alkohol, Aether und Essigäther leicht, in Wasser nicht lösliches Pulver abgeschieden. Wird Dipyrogallopropionsäure ebenso behandelt, so bildet sich ein Gemenge von in Aether leicht löslichen *Pentabromdipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_9Br_5O_8$ mit in Aether schwer löslicher *Tribromdipyrogallopropionsäure*. Beide sind braune Pulver; die letztere giebt mit Essigsäureanhydrid ein braunes Acetylderivat $C_{15}H_9Br_3(C_2H_3O)_2O_7$, welches sich nicht in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Essigäther, sowie mit brauner Farbe in verdünnter Natronlauge löst. *Anhydrodipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_{12}O_7$ bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Dipyrogallopropionsäure sowie bei anhaltendem Erwärmen derselben auf 100°. Sie bildet ein braunrothes Pulver, das sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löst, wenig löslich in Essigäther ist, leicht in Ammoniak mit violetter Farbe; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum einen violettblauen Niederschlag. Durch längeres Erhitzen auf 155° verliert die Dipyrogallopropionsäure annähernd 2 Mol. Wasser, indem sie in eine fast schwarze, gefrittete, in kaltem Wasser unlösliche Masse übergeht. Das erstere Anhydrid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein in Aether unlösliches *Acetylderivat* mit 32,78 Proc. Acetyl und ein in Aether lösliches, bei 132° schmelzendes mit circa 24,5 Proc. Acetyl; beide sind in Alkalicarbonat unlöslich. Durch Bromiren der Anhydrodipyrogallopropionsäure wird ein Gemenge des in Aether löslichen *Pentabromderivates* und des darin unlöslichen *Tribromderivates* erhalten; beide sind braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Essigäther leicht lösliche Substanzen.

Wird nach C. Böttinger (1) eine Lösung von Anilin in

(1) Ber. 1883, 1924.

Chloroform zu einer eben solchen Lösung von Brenztraubensäure getropft, so scheidet sich unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit durch *Anilbrenztraubensäure* (1) Wasser und schön krystallirtes *brenztraubens. Anilin* aus. Dieses in Wasser unlösliche und an der Luft sich gelb färbende Salz wird durch Kochen mit Wasser verändert, denn Natronlauge scheidet alsdann kein Anilin mehr ab. Wird Anilin in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure getropft, so erzeugt jeder Tropfen eine weifse krystallinische Fällung, die beim Umschütteln sofort unter Gelbfärbung verschwindet; nach Eintragen von $^1/_3$ Volumen Anilin (auf 1 Vol. Brenztraubensäure) trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von ölförmigen anilbrenztraubens. Anilin. Der Bildung von Anilbrenztraubensäure geht also die von brenztraubens. Anilin voraus. Anilbrenztraubensäure oder ihr Anilinsalz zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Schwärzung und Bildung von Aniluvitoninsäure und einer anderen, in rothgelben Tetraëdern krystallisirenden Substanz. Setzt man eine Lösung von Brom in Chloroform allmählich zu einer gleichen Lösung von Anilbrenztraubensäure mit der Vorsicht, vor jedem weiteren Zusatz die Entfärbung der Mischung abzuwarten, so wird *gebromte Anilbrenztraubensäure* in kleinen, etwas schmierigen Nädelchen erhalten, welche sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Böttinger giebt der nicht analysirten Verbindung nach ihren Zersetzungen die Formel $CHBr_2$–C(=$NC_6H_2Br_3$)COOH. Sie löst sich leicht in Anilin, Aceton und Alkohol, wenig in Essigäther und Chloroform, nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Aether. Sie löst sich ferner leicht in Alkalien (die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat und Bleiacetat weifse Niederschläge), sowie in Säuren. Die Lösung in concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet weifse glänzende Blätter ab, welche an Wasser Bromwasserstoff abgeben und beim Erhitzen mit Kalk und Kalkhydrat wesentlich Anilin liefern. Die Substanz zersetzt sich in alkoholischer Lösung alsbald, beim Uebergiefsen mit wenig Alkohol sofort

(1) JB. f. 1877, 702.

unter Bildung von Tribromanilin. Durch Destillation für sich oder mit Wasser wird Kohlensäure und ein Oel von den Eigenschaften des Dibromaldehyds erhalten, während Tribromanilin zurückbleibt.

V. Meyer und A. Müller (1) bestätigten eine von Meyer und Ceresole ausgesprochene Ansicht über die *Nitrosomalonsäure*, wonach dieselbe eine Isonitrosoverbindung $(COOH)_2C=N-OH$ ist, durch nachstehende Versuche. 1. Nitrosomalonsäure entsteht durch Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Mesoxalsäure* : $(COOH)_2CO + NH_2-OH = (COOH)_2C=NOH + H_2O$. Die so erhaltene Säure erwies sich in Schmelzpunkt (126°), Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech (wobei sie mit zischendem Geräusch verpufft, nicht explodirt) und allen sonstigen Eigenschaften mit der Säure Baeyer's (2) als identisch. 2. *Benzylnitrosomalonsäure* wird durch gasförmige oder wässerige Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Benzyljodid zersetzt, kann demnach nicht $(COOH)_2C(N=O)C_7H_7$, sondern nur $(COOH)_2C=NO-C_7H_7$ sein. — Wahre, die Gruppe C–NO enthaltende, *Nitrosokörper* entstehen nach Meyer und Müller nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf CH-Gruppen, die nicht mit leicht verdrängbaren Atomcomplexen (wie Carboxyl) verbunden sind; aus derartig verbundenen CH-Gruppen dagegen, sowie bei Einwirkung auf CH_2-Gruppen entstehen *Isonitrosoverbindungen* mit dem Complex C=NOH (im ersteren Falle unter Abspaltung der betreffenden Atomcomplexe z. B. des Carboxyls als Kohlensäure).

P. Melikoff (3) giebt in einer weiteren (4) Mittheilung dem *Zinksalz* der aus *β-(Iso-)Crotonsäure* und unterchloriger Säure entstehenden *Chloroxybuttersäure* nunmehr die Formel $(C_4H_6ClO_3)_2Zn . 2 H_2O$. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln und ist in warmem Wasser leichter löslich als in kaltem. Der Schmelzpunkt der freien Säure wurde bei 82° gefunden. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca . 4 H_2O$, besteht aus mikroskopischen,

(1) Ber. 1883, 608 und 1621. — (2) JB. f. 1864, 637. — (3) Ber. 1883, 1268. — (4) JB. f. 1882, 836.

zu kleinen Körnchen gruppirten Krystallen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen, an der Luft langsam verwittern, im Vacuum über Schwefelsäure, sowie bei 75° wasserfrei werden. Die durch Addition von Salzsäure aus Butylglycidsäure entstehende Chloroxybuttersäure schmilzt nicht bei 98 bis 99°, sondern bei 82 bis 83° und ist mit obiger Chloroxybuttersäure identisch. Aus α-Chlorcrotonsäure wird auf dieselbe Art wie aus β-Chlorcrotonsäure eine zerfliefsliche, bei 62 bis 63° schmelzende (1), in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende *Chloroxybuttersäure* erhalten. Ihr *Zinksalz* $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$ bildet tafelförmige, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, das *Calciumsalz* $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird aus dieser Chloroxybuttersäure ein Isomeres der Butylglycidsäure, die *Propylenoxydcarbonsäure* $CH_3\text{–}\overset{\frown O \frown}{CH\text{–}CH}\text{–}COOH$ erhalten und zwar zunächst als *Kaliumsalz* $C_4H_5O_3K \cdot {}^1/_2 H_2O$. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, durchsichtige Körner; trocken stellt es ein weifses, perlmutterglänzendes, sehr hygroskopisches Pulver dar, welches bei 75° wasserfrei wird. Das *Silbersalz* $C_4H_5O_3Ag$, ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver, erleidet beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser partiell Zersetzung. Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether dargestellt, bildet deutliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 84°, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Ihre Dämpfe sind erstickend und greifen die Schleimhäute an. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure verbindet sie sich energisch zu einer bei 85° schmelzenden Chloroxybuttersäure, welche in grofsen Prismen oder dünnen durchsichtigen Tafeln krystallisirt und mit alkoholischer Kalilösung wieder Propylenoxydcarbonsäure liefert. Ihr *Zinksalz* scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in durch-

(1) Nach **Erlenmeyer** und **Müller** (JB. f. 1882, 832) schmilzt die Säure bei 53 bis 56°.

sichtigen rhombischen Prismen ab, welche bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren.

R. Friedrich (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Monochlorcrotonsäuren* ausführlich mitgetheilt. Um die durch Zersetzung der β-Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 94,5°) oder β-Chlorisocrotonsäure (Schmelzpunkt 59,5°) vermittelst Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung entstehende *Aethoxycrotonsäure* $C_6H_{10}O_3$ zu isoliren, wurde wie folgt verfahren. 10 g (1 Mol.) chlorcrotons. Kali wurden mit einer alkoholischen Lösung (3) von 7,08 g KOH (2 Mol.) in einem Fractionirkölbchen im Oelbade langsam erwärmt. Von 95° an destillirte der Alkohol ab, zwischen 115 und 120° trat unter geringem Schäumen Reaction ein, bei 126 bis 130° war der Inhalt des Kolbens in der Regel fest und trocken geworden. Die 30 bis 45 Minuten dauernde Erwärmung wurde dann unterbrochen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit viel Aether überschichtet und mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) allmählich und unter Kühlung versetzt, dafs das Alkali in neutrales Sulfat übergehen konnte, die ätherische Lösung am besten bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die auf diese Art in (monoklinen?) Prismen gewonnene β-*Aethoxycrotonsäure* $C_4H_5(OC_2H_5)O_2$ ist ziemlich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Sie sublimirt, namentlich im warmen Luftstrom, schon unterhalb ihres Schmelzpunktes (137,5°) in schönen langen Nadeln. Gegen Alkalien sehr beständig, wird sie durch verdünnte Säure in flüchtige Körper zerlegt (2). Das *Kaliumsalz* $C_6H_9O_3K$, dargestellt durch Einwirkung einer Kaliumcarbonatlösung auf die alkoholische Lösung der Säure in der Kälte, Eindampfen über Schwefelsäure, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Concentration der Lösung über Schwefelsäure, bildet perlmutterglänzende Blättchen, oder aus Wasser krystallisirt lange spiefsige [illegible] Mol. Wasser. Seine Lösung giebt Niederschläge

[illegible] 219, 322. — (2) JB. f. 1882, 834. — (3) Dargestellt [illegible] höchst concentrirter wässeriger Kalilösung mit Alkohol; [illegible]0 ccm 19 bis 24 g KOH.

mit Bleiacetat, den Chloriden von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium und den Sulfaten von Zink und Kupfer, keine mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumchlorid. Die Lösungen des Baryum- und Calciumsalzes zersetzen sich beim Concentriren unter Abscheidung der Carbonate. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde der *Aethyläther* $C_6H_9(C_2H_5)O_3$ gewonnen, welcher aus ätherischer Lösung in grofsen, wasserhellen (rhombischen?) Tafeln, ähnlich denen des oxals. Kalks, krystallisirt. Er schmilzt bei 30 bis 30,5°. Die Zersetzung der *β-Aethoxycrotonsäure* durch verdünnte Säuren ist bereits beschrieben; durch Erhitzen mit Kalihydrat bis 230° entsteht wesentlich Essigsäure und Alkohol ($C_6H_9O_3K + 2\ KOH = 2\ CH_3COOK + C_2H_5OK$). Die durch verdünnte Kalilauge aus beiden obigen Chlorcrotonsäuren entstehende *Tetrolsäure* ist mit der Säure von Geuther (1), Kahlbaum (2) und Lagermark (3) identisch, wenngleich das durch Verdunsten der weingeistigen Lösung über Schwefelsäure in sternartig vereinigten Prismen umkrystallisirte *Zinksalz* 2 Mol. Wasser enthielt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab sie Essigsäure, wodurch die Formel $CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH$ bestätigt wird. Die Bildung von identischen Producten aus beiden β-Chlorcrotonsäuren, namentlich aber die alleinige Bildung von Essigsäure, unter Ausschlufs von Ameisensäure und Propionsäure aus der β-Chlorisocrotonsäure, β-Aethoxycrotonsäure und Tetrolsäure, läfst sich aus der bisherigen Formel der *β-Chlorisocrotonsäure* $CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}COOH$ nicht ungezwungen ableiten, man mufs vielmehr annehmen, dafs beide Säuren die Formel $CH_3{-}CCl{=}CH{-}COOH$ besitzen und nur physikalisch isomer sind. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dafs reine β-Chlorcrotonsäure durch 20stündiges Erhitzen (im offenen Gefäfs) in β-Chlorisocrotonsäure übergeht. Aus *α-Methyl-β-chlorcrotonsäure* $CH_3{-}CCl{=}C(CH_3)COOH$ (4) wurde durch Erwärmen mit Natrium-

(1) JB. f. 1871, 578. — (2) JB. f. 1879, 623. — (3) JB. f. 1879, 624; f. 1881, 707. — (4) Das *Magnesiumsalz* derselben $(C_5H_6ClO_2)_2Mg$ enthält, über Chlorcalcium getrocknet, 1½ oder 2 Mol. H_2O, das *Zinksalz* $(C_5H_6ClO_2)_2Zn$. 1½ H_2O,

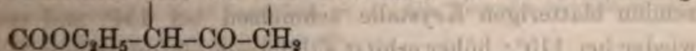
äthylat bis 160° *α-Methyl-β-äthoxycrotonsäure* $CH_3-C(OC_2H_5)=C(CH_3)COOH$ vom Schmelzpunkt 131 bis 133° erhalten. Der Umwandlung in eine Methylcrotonsäure ist die Methylchlorcrotonsäure, entsprechend ihrer Constitution, nicht fähig. Theoretische Betrachtungen beschliefsen die Abhandlung.

Derselbe (1) hat die aus Butylchloral entstehende Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 97,5°) als *α-Chlorcrotonsäure* $CH_3-CH=CCl-COOH$ erkannt, indem Er nachwies, dafs diese Säure neben der bekannten β-Chlorcrotonsäure $CH_3-CCl=CH-COOH$ aus der α-β-Dichlorbuttersäure $CH_3-CHCl-CHCl-COOH$ entsteht. Letztere wurde durch Einleiten von Chlor in Crotonsäure erhalten (welche aus α-Brombuttersäure nach Hell und Lauber (2) dargestellt war und bei 180 bis 190° siedete) und so oft destillirt — wobei jedesmal Salzsäure abgespalten wird — bis die zwischen 170 und 200° aufgefangenen Destillate beim Abkühlen keine feste Säure mehr abschieden. Die ausgeschiedene, abgeprefste, aus Aether und dann aus Wasser umkrystallisirte Chlorcrotonsäure schmolz bei 89,5 bis 95°. Nach mehrstündigem Erhitzen des Säuregemenges (1 Mol.) mit sehr verdünnter Lösung von 2 Mol. Kalihydrat auf 80 bis 90°, wodurch etwa vorhandene β-Chlorcrotonsäure zerstört resp. in Tetrolsäure übergeführt wird, wurde reine, bei 97,5° schmelzende α-Chlorcrotonsäure erhalten. Aus der Formel der letzteren ergeben sich für das *Butylchloral* und die aus diesem darstellbare *Trichlorbuttersäure* die Formeln $CH_3-CHCl-CCl_2-CHO$ und $CH_3-CHCl-CCl_2-COOH$.

M. Conrad und M. Guthzeit (3) erhielten *Dichlordibromacetessigäther* $C_6H_6Cl_2Br_2O_3$, indem Sie eine Mischung von Dichloracetessigäther (20 g) und Brom (50 g) mehrere Tage dem directen Sonnenlicht aussetzten, dann mit Wasser wuschen und im Vacuum über Natronkalk trockneten. Er bildet eine gelbliche, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare

krystallisirt in warzenartig vereinigten dünnen Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen. — (1) Ann. Chem. 219, 368. — (2) JB. f. 1874, 596. — (3) Ber. 1883, 1551.

Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,956 bei 19° (gegen Wasser von 14°). Mit wässerigem Ammoniak giebt er eine weiſse, krystallinische, in Aether lösliche Verbindung. Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird er in Kohlensäure und *Dichlordibromaceton* zersetzt, welches bei Gegenwart von Wasser in groſsen, farblosen, glasglänzenden, sechsseitigen Tafeln $C_3H_2Cl_2Br_2O . 4 H_2O$ krystallisirt. Diese bei 56° schmelzenden Krystalle verwandeln sich im Exsiccator allmählich in die wasserfreie Verbindung, eine farblose, die Augen stark reizende Flüssigkeit. Es sind dies die Eigenschaften des aus Dichlorhydrin entstehenden (1) Dichlordibromacetons $CH_2Cl-CO-CClBr_2$, während die Bildung aus Dichloracetessigäther, dem, wie eingehend erörtert wird, die Formel $CH_3-CO-CCl_2-COOC_2H_5$ zukommt, zur Formel $CHBr_2-CO-CHCl_2$ führen würde. Dieser Widerspruch bleibt noch zu lösen. Während Chlor im Acetessigäther zunächst die Wasserstoffatome des Methylens ersetzt, tritt Brom zunächst in die Methylgruppe ein, wie sich schon aus der Fähigkeit aller gebromten Acetessigäther bis zum Tetrabromderivat, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen, ergiebt. Conrad und Guthzeit gelangen daher für den aus Monobromacetessigäther durch Natrium entstehenden *Succinylsuccinsäureäther*, ebenso wie Duisberg (2) zu der Formel eines p-Derivates $CH_2-CO-CH-COOC_2H_5$. Durch Einwirkung



$COOC_2H_5-CH-CO-CH_2$

von Natrium auf eine ätherische Lösung von Monochloracetessigäther erhielten Sie *Natriumchloracetessigäther* als weiſses, krystallinisches, in Alkohol leicht lösliches, sehr hygroskopisches Pulver. Die Verbindung scheidet weder beim Erwärmen, noch beim Vermischen mit Benzoylchlorid Kochsalz ab; mit Alkohol zersetzt sie sich bei 150 bis 170° unter Bildung von Essigäther. Durch Erwärmen von Monobromacetessigäther mit alkoholischer Kaliumacetatlösung wurde *Succinylsuccinsäureäther,* durch Ein-

(1) Claus und Lindhorst, JB. f. 1880, 608. — (2) Dieser JB. weiter unten.

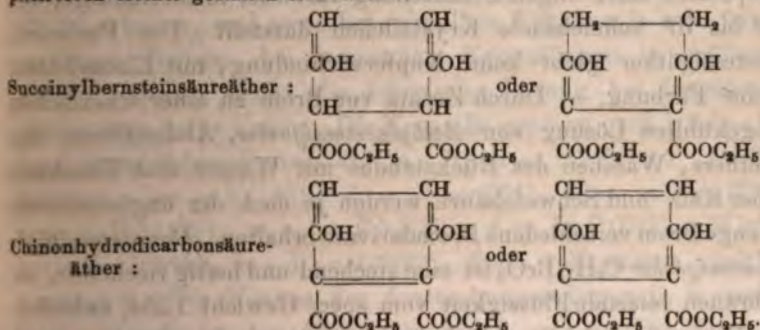
leiten von Chlor in Diäthylacetessigäther wurde ein Gemenge von *Mono-* und Dichlordiäthylacetessigäther erhalten.

W. Wedel (1) hat einige *Abkömmlinge* des *Acetessigäthers* untersucht. Durch Einwirkung von *Natrium* auf *Dibromacetessigäther* wurde in allerdings nur kleiner Menge eine krystallisirte Substanz erhalten, die sich als identisch mit dem *Chinonhydrodicarbonsäureäther* von Hermann (2) erwies; ebenso stimmte die daraus abgeschiedene Säure sowohl in ihrer Zusammensetzung ($C_8H_8O_6 . 2 H_2O$), als in ihren Eigenschaften vollständig mit der *Chinonhydrodicarbonsäure* überein. Von der Ansicht ausgehend, dafs diese Verbindungen sowie auch der Succinylbernsteinsäureäther Hydroxyl enthalten, welche durch die Bildung von Hydrochinon bei der trockenen Destillation der Chinonhydrodicarbonsäure unterstützt werde, liefs Wedel auf beide Aether Acetylchlorid einwirken. Die Reaction zwischen Chinonhydrodicarbonsäureäther (1 Mol.) und *Acetylchlorid* (2 Mol.) beginnt bei 40° und wird durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr vollendet. Die Farbe und Fluorescenz der anfangs stark grüngelben Flüssigkeit ist dann verschwunden und das Product der Reaction in derben, farblosen, tafelförmigen Krystallen abgeschieden, während beim Oeffnen der Röhren grofse Mengen Chlorwasserstoff entweichen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten stark glänzenden blätterigen Krystalle schmelzen bei 154° und erstarren wieder bei 115°; höher erhitzt sublimiren sie unzersetzt in langen glänzenden Nadeln. Sie lösen sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, schwer in siedendem Alkohol und in Aether; die alkoholische Lösung fluorescirt nicht, Eisenchlorid giebt damit nur eine intensivere gelbe Färbung. Der Körper wird von verdünnter Natronlauge in der Kälte nicht verändert (Unterschied und Trennung von unverändertem Aether), bei längerem Erwärmen auf 80° in Chinonhydrodicarbonsäure übergeführt.

(1) Ann. Chem. 219, 71. — (2) JB. f. 1882, 895; vgl. diesen JB. weiter unten.

Hiernach sowie nach der Analyse (1) hält Wedel die neue Verbindung für *Diacetylchinonhydrodicarbonsäureäther* $C_{16}H_{18}O_8$. Succinylbernsteinsäureäther wird von Acetylchlorid bedeutend langsamer angegriffen, selbst nach sechsstündigem Erhitzen mit überschüssigem Chlorid auf 115 bis 120° war ein Theil unverändert. Der gröfsere Theil war jedoch in Krystalle umgewandelt, welche bei 168 bis 169° schmolzen, bei 137° wieder erstarrten und höher erhitzt in glänzenden langen Nadeln sublimirten. Diese Verbindung, welche sich in siedendem Alkohol noch schwerer löst als die vorbeschriebene (1 Thl. in 50 Thln.), wird nach der Analyse (2) als *Diacetylsuccinylbernsteinsäureäther* $C_{18}H_{20}O_8$ angesprochen. Wedel findet in diesen beiden Acetylverbindungen einen hinreichenden Grund, um nicht nur in dem Succinylbernsteinsäureäther und Chinonhydrodicarbonsäureäther, sondern auch in dem Acetessigäther *Hydroxyl* anzunehmen und somit die Geuther'sche Formel des letzteren $CH_2{=}C(OH){-}CH_2{-}COOC_2H_5$ oder $CH_3{-}C(OH){=}CH{-}COOC_2H_5$ zu bestätigen (3). Das einzige Bedenken, welches nach Wedel's Meinung (4) dieser Auffassung entgegensteht, nämlich die Er-

(1) Dieselbe kann jedoch, zumal über die *Zahl* der Acetylgruppen, nichts entscheiden, da die procentische Zusammensetzung durch Eintritt von Acetyl kaum merklich geändert wird. *H. S.* — (2) Bezüglich derselben gilt das in der vorhergehenden Note Bemerkte. — (3) Die Formeln der beiden complicirteren Aether gestalten sich dann so :



— (4) Für die Synthese kohlenstoffreicherer Säuren mit Hülfe der Metallderivate des Acetessigäthers bleibt Wedel die Erklärung schuldig.

setzbarkeit des alkoholischen Hydroxylwasserstoffs durch Metalle, findet Er durch die Bindungsweise desselben : C–C(OH)=C, welche der im Phenol gleicht und ihr einen phenolartigen Charakter verleiht, gehoben. — Auf *Tribromacetessigäther* wirkt Natrium unter Bildung harziger und humusartiger, nicht näher untersuchter Substanzen. Succinylbernsteinsäureäther und Chinonhydrodicarbonsäureäther werden auch durch Einwirkung von *Natriumäthylat* auf Mono- resp. Dibromacetessigäther erhalten. — Wedel hat ferner die *Kupferverbindungen* der *Bromacetessigäther* untersucht. *Kupferdibromacetessigäther* $(C_6H_7Br_2O_3)_2Cu$ fällt als saftgrüner Niederschlag auf Zusatz gesättigter wässeriger Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Dibromäthers; er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und daraus nadelförmig krystallisirend. Durch Basen und Säuren sowie durch Erwärmen schon unter 100° wird er zersetzt. *Kupfertribromacetessigäther* $(C_6H_6Br_3O_3)_2Cu$ wird in analoger Weise als zeisiggrüner krystallinischer Niederschlag erhalten. Tetra- und Pentabromacetessigäther existiren wahrscheinlich nicht, die dafür gehaltenen Verbindungen sind Gemenge von Tribromacetessigäther und *Perbromacetessigäther* $C_6Br_{10}O_3$. Letzterer wird durch zweitägiges Erwärmen von sogenanntem Tetrabromacetessigäther mit einem grofsen Ueberschufs von Brom auf 60 bis 80°, Verjagen des Ueberschusses und Erkalten als krystallinische Masse erhalten, die nach dem Abpressen einer öligen Beimischung farblose, luftbeständige, bei 69 bis 70° schmelzende Kryställchen darstellt. Der Perbromacetessigäther giebt keine Kupferverbindung, mit Eisenchlorid keine Färbung. — Durch Zusatz von Brom zu einer ätherischen abgekühlten Lösung von *Aethylacetessigäther*, Abdestilliren des Aethers, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Trocknen über Kalk und Schwefelsäure werden je nach der angewendeten Menge Brom verschiedene Bromderivate erhalten. *Monobromäthylacetessigäther* $C_8H_{13}BrO_3$ ist eine stechend und heftig riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,354, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Der Aether wird durch

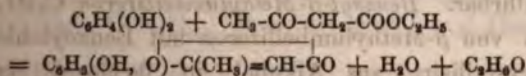
Natronlauge schnell, durch Barytwasser sehr langsam zersetzt; er zerfällt nach längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° in Bromäthyl und *Aethylsuccinylbernsteinsäure* (siehe unten). *Dibromäthylacetessigäther* $C_8H_{12}Br_2O_3$ ist eine fruchtätherähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,635, nicht in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt eine dunkel-bordeauxweinrothe Färbung. Bei 100° beständig, bräunt und zersetzt er sich bei 120° ohne Bildung eines krystallinischen Productes. *Tribromäthylacetessigäther* $C_8H_{11}Br_3O_3$ bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,860, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weniger intensiv weinroth, nach einiger Zeit goldgelb gefärbt. Ein Tetrabromderivat konnte im reinen Zustande nicht erhalten werden, so dafs, wie im Acetessigäther, nur *drei* Wasserstoffatome mit Leichtigkeit durch Brom ersetzt werden. Weder der Aethylacetessigäther, noch eines seiner Bromderivate giebt eine Kupferverbindung, worin Wedel eine weitere Stütze der Geuther'schen Formel sieht. Wird Monobromäthylacetessigäther in geschlossenem Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt, so erstarrt der Inhalt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von *Aethylsuccinylbernsteinsäure* $C_{12}H_{16}O_6 (2\,C_8H_{13}BrO_3 = C_{12}H_{16}O_6 + 2\,C_2H_5Br)$. Durch Abdestilliren des Bromäthyls, Waschen des Rückstandes mit Benzol und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol, dann aus lauwarmem Wasser wird die neue Säure in Krystallen vom Schmelzpunkt 126,5° erhalten, und zwar bei schnellem Erkalten in sehr feinen verfilzten Nadeln, bei langsamem Krystallisiren in gröfseren Tafeln; ebenso liefert die ätherische Lösung bei langsamem Verdunsten derbe Tafeln. Die Krystalle gehören nach Lüdecke dem rhombischen System an. a : b : c = 0,2450 : 1 : 0,6408. Formen s = $\infty P(110)$, d = $\breve{P}\infty(011)$, b = $\infty\breve{P}\infty(010)$, p = $\infty\breve{P}2(120)$, m = $\infty\breve{P}3(130)$, $\delta = {}^1/_2\breve{P}(012)$. Winkel b : s = 103°46′, b : d = 122°39′. Sehr vollkommen spaltbar parallel b. Die Maxima der Auslöschungen liegen in b parallel und senkrecht zu den Axenrichtungen a und c. Die Säure ist in kaltem Wasser beträchtlich, in heifsem sowie in Alkohol

leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol. Die Lösungen reagiren stark sauer; die wässerige wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Sie sublimirt unzersetzt, wird durch Kochen mit Barytwasser oder Salzsäure nicht verändert, durch längeres Erwärmen mit letzterer auf 120 bis 130° partiell zersetzt, unter Bildung von Aethylchlorid, Kohlensäure und einer dicken braunen Flüssigkeit. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Ba . 2H_2O$ krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Nadeln, das *Ammoniumsalz* in farblosen langen Nadeln. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_{14}O_6K_2 . H_2O$, das zerfliefsliche *Natriumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Na_2 . 2H_2O$ und das *Calciumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Ca . H_2O$ sind klein-krystallinisch. Das *Magnesiumsalz* $2C_{12}H_{14}O_6Mg . 5H_2O$ bildet ein krystallinisches Pulver, das *Zinksalz* $2C_{12}H_{14}O_6Zn . 5H_2O$ gut ausgebildete säulenförmige Krystalle, das *Mangansalz* $C_{12}H_{14}O_6Mn . 4H_2O$ blafsrosafarbene Krystalle, das *Bleisalz* lange Prismen, welche etwas schwerer löslich sind, als die vorbeschriebenen Salze; das *Kupfersalz* zersetzt sich beim Abdampfen seiner Lösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Beim Verdunsten einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes (1 Mol.) mit Essigsäure (1 Mol.) hinterblieb eine amorphe Masse (Verbindung des sauren Baryumsalzes mit Baryumacetat?). Der *Aethyläther* $C_{16}H_{24}O_6$ bildet sich aus der Säure durch längeres Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure und stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar. — Ein Versuch, aus Acetessigäther durch Erhitzen mit *Eisessig* auf 180° freie Acetessigsäure zu erhalten, schlug erklärlicherweise fehl. Unter den Producten der erst bei 140° beginnenden Reaction wurde Kohlensäure, Aceton, Essigäther und Dehydracetsäure nachgewiesen. *Acetylchlorid* wirkte auf Acetessigäther erst bei 120 bis 125° unter Bildung von Kohlensäure und Aethylchlorid; aufser Aceton und Essigäther konnte im Rückstand kein einheitliches Product, insbesondere kein Acetylacetessigäther aufgefunden werden. Durch Erhitzen von Acetessigäther mit *Glycolsäure* auf 160° wurde Kohlensäure, Aceton, Alkohol und wahrscheinlich Glycolsäureäther erhalten. *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure* mit Acetessigäther auf 120° resp. 180° erhitzt lieferten neben Kohlensäure

und Aceton wesentlich Oxalsäureäther resp. Bernsteinsäureäther, die letztere aufserdem Bernsteinsäureanhydrid.

A. Geuther (1), unter Dessen Leitung die vorstehende Untersuchung ausgeführt wurde, wiederholt in einem angefügten Artikel die Betrachtungen Wedel's über die Constitution des *Acetessigäthers* und erweitert sie dahin, dafs Er sich für die Formel $CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5$ entscheidet. Den Beweis für die Gegenwart des Methyls findet Er in dem Umstande, dafs mit besonderer Leichtigkeit drei, nicht zwei Wasserstoffatome oder eines durch Brom substituirt werden. In welcher Weise Er dann weiterhin aus der Formel des Chinonhydrodicarbonsäureäthers die Kekulé'sche Formel des Hydrochinons und des Benzols herleitet, ist aus der auf S. 1061 Note (3) wiedergegebenen zweiten Formel jenes Aethers leicht verständlich.

H. v. Pechmann und C. Duisberg (2) haben gefunden, dafs *Acetessigäther*, dessen einfach substituirte Derivate (z. B. *Methylacetessigäther*), sowie *Benzoylessigäther* (3) sich mit *Phenolen* bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels zu neuen Verbindungen vereinigen, welche als in der Seitenkette substituirte *Cumarine* oder *Oxycumarine* anzusprechen sind. Die Darstellungsmethode derselben besteht darin, ein Gemenge gleicher Moleküle des substituirten Essigäthers und des Phenols unter Vermeidung bedeutender Erwärmung in der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung nach mehrstündigem Stehen auf Eis zu giefsen. Bei Anwendung von *Acetessigäther* und *Resorcin*, welches Beispiel am genauesten untersucht wurde, scheidet sich dann das entstandene Product, welches seinen Umwandlungen zufolge (siehe weiter unten) als *β-Methylumbelliferon* anzusprechen ist, in nahezu theoretischer Menge als fast farbloses sandiges Pulver ab :



$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$$
$$= C_6H_3(OH, O)\text{-}C(CH_3)\text{=}CH\text{-}CO + H_2O + C_2H_6O$$

(1) Ann. Chem. **219**, 119. — (2) Ber. 1883, 2119. — (3) Baeyer, JB. f. 1882, 950; dieser JB. : aromatische Säuren.

Zur Reinigung wird dasselbe in verdünntem Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgefällt, dann zur Entfernung einer geringen farbigen Beimischung in wenig Alkohol gelöst, mit Aether vermischt, filtrirt und nach Concentration des Filtrates zweimal aus Alkohol krystallisirt. Das *β-Methylumbelliferon* $C_{10}H_8O_3$ = $C_6H_3[OH_{[4]}, O_{[2]}, (C(CH_3)=CH-CO)_{[1]}]$ bildet dann farblose, zu Gruppen vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 185°, aus kochendem Wasser krystallisirt, glänzende Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig. Vorsichtig erhitzt sublimirt es in Blättchen und ist in kleinern Mengen unzersetzt destillirbar. Eisenchlorid und Bleizucker geben keine Reaction, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt. Kohlens. Alkalien lösen die Verbindung wenig, ätzende und Ammoniak leicht (aus letzterer Lösung fällt sie beim Kochen unverändert aus); diese Lösungen sind schwach gelb und fluoresciren besonders in starker Verdünnung intensiv blau mit einem Stich ins Röthliche, ebenso die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge bis zum Aufhören der Fluorescenz wird Resorcin in fast theoretischer Menge regenerirt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat wird das *β*-Methylumbelliferon in das *Resacetophenon (o-p-Dioxyacetophenon)* $C_6H_3(OH_{[4]}, OH_{[2]}, COCH_{3[1]})$ von Nencki und Sieber (1) übergeführt. *Acetyl-β-Methylumbelliferon* $C_6H_3[OCOCH_3, O, C(CH_3)=CH-CO]$ wird durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch abgeschieden. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und in Aether, aus dem es in langen Nadeln anschiefst, schmilzt bei 150° und ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. *Benzoyl-β-Methylumbelliferon* $C_{17}H_{12}O_4$, durch Erwärmen von *β*-Methylumbelliferon mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°, die sich nicht in Wasser, sehr

(1) JB. f. 1881, 525.

schwer in Aether lösen. *β-Methylumbelliferonmethyläther* $C_6H_3[OCH_3, O, C(CH_3)=CH-CO]$ wird erhalten, indem man berechnete Mengen β-Methylumbelliferon und Natrium in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl in geringem Ueberschuſs am Rückfluſskühler unter 20 cm Quecksilberdruck bis zum Aufhören der alkalischen Reaction erhitzt. Die schwerlösliche Verbindung hat sich dann gröſstentheils krystallinisch abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt sie bei 159°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heiſsem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blauer Fluorescenz. Gegen Alkalien verhält sie sich genau wie Cumarin. In der Kälte unlöslich, löst sie sich beim Kochen alsbald unter Bildung des Salzes einer nicht isolirbaren, der Cumarinsäure entsprechenden Oxysäure, denn beim Ansäuern fällt die ursprüngliche Substanz wieder aus; bei längerem (vier- bis fünfstündigen) Kochen dagegen mit der vierfachen Menge 50 procentiger Kalilauge entsteht die beständige, der Cumarsäure entsprechende *β-Methylumbell-p-methyläthersäure* $C_6H_3[OCH_3, OH, C(CH_3)=CH-CO_2H]$, welche sich beim Ansäuern ausscheidet. Die von phenolartigen Nebenproducten nach bekannter Methode gereinigte Säure krystallisirt aus Methylalkohol in stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln, welche bei 140° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Kochen mit verdünnten Säuren, sowie auch mit Ammoniak wird sie quantitativ in Wasser und ihr Lacton gespalten. Durch weiteres Methyliren und Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette wird sie in eine Säure übergeführt, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit der *Dimethyl-β-resorcylsäure* (1) $C_6H_3(OCH_{3[4]}, OCH_{3[2]}, COOH_{[1]})$ übereinstimmt. — *β-Phenylumbelliferon* $C_6H_3[OH, O, C(C_6H_5)=CH-CO]$, aus Resorcin und Benzoyl-

(1) Tiemann und Parrisius, JB. f. 1880, 656.

essigäther erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 244°. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht, die Lösung in Schwefelsäure fluorescirt bläulich. *α-β-Dimethylumbelliferon* $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_2[OH, \overline{O, -C(CH_3)=C(CH_3)-CO}]$, aus Resorcin und Methylacetessigäther, krystallisirt aus Methylalkohol in außerordentlich stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. Die alkalische sowie die Lösung in Schwefelsäure fluoresciren deutlich blau. *β-Methylcumarin*, aus Phenol und Acetessigäther, krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 125 bis 126° schmelzenden Nadeln, die sich gegen Alkalien wie Cumarin verhalten. *m-β-Methylcumarin* $C_6H_3[CH_{3[5]}, \overline{O_{[1]}, C(CH_3)=CH-CO}]$, aus p-Kresol und Acetessigäther, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln und verhält sich gegen Alkalien wie Cumarin. *Dioxy-β-Methylcumarin* $C_6H_2[(OH_2), \overline{O, C(CH_3)=CH-CO}]$, aus Pyrogallol und Acetessigäther in theoretischer Menge erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln, unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die wässerig-alkoholische giebt mit Eisenchlorid intensiv grüne Färbung, mit Bleiacetat einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme Reduction. — Zweifach substituirte Acetessigäther, wie Dimethyl- oder Dichloracetessigäther liefern, wie zu erwarten, keine cumarinartigen Verbindungen, ebensowenig substituirte Phenole wie Nitrophenol oder Salicylsäure.

Wie mit acetessigs. Aethyl (1) so condensirt sich nach A. Hantzsch (2) *Aldehydammoniak* auch mit *acetessigs. Methyl* unter Bildung von Wasser und *Dihydrocollidindiacetons. Methyl* (2 $CH_3-CO-CH_2-COOCH_3 + CH_3-CH(OH)NH_2 = CH_3-C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(COOCH_3)-C(CH_3)}{CH(COOCH_3)-CH(CH_3)}{>}N + 3\,H_2O$). Die Masse

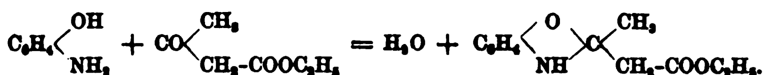
(1) JB. f. 1882, 491. — (2) Ber. 1883, 1946.

bleibt auch nach dem Erhitzen scheinbar homogen, ihre Erstarrung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beschleunigt. Der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Körper ähnelt der Aethylverbindung in Löslichkeit, Flüchtigkeit, Farbe und Fluorescenz durchaus, schmilzt aber bei 156°. Die Zersetzung durch Salzsäure erfolgt beträchtlich leichter, besonders ist die Ausbeute an *Dihydrocollidinmonocarbonsäure-Methyläther*, dessen Bildung beim Erwärmen mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade nach Gleichung $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2 . H_2 + HCl = C_5N(CH_3)_3H(COOCH_3) . H_2 + CO + CH_3Cl$ erfolgt, bedeutend gröſser. Auch die Oxydation durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung erfolgt analog. Der so entstehende *Collidindicarbonsäuremethyläther* $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2$ ist fest, schmilzt bei 82° und siedet bei 285 bis 287°. In heiſsem Wasser ist er so reichlich löslich, daſs die Lösung beim Erkalten durch Abscheidung weiſser Nädelchen fast erstarrt. Er reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren zu sauer reagirenden Salzen. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_{15}NO_4 . HCl . 2 H_2O$ wird als seidenglänzende Masse oder beim langsamen Verdunsten in langen glänzenden luftbeständigen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 99,5°, verwittert über Schwefelsäure sehr langsam, aber vollständig und schmilzt dann erst bei 142°. Das *Platindoppelsalz* $C_{24}H_{30}N_2O_8 . H_2PtCl_6$ fällt, wie das des Aethyläthers, schwierig aus, ist aber dann in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Das *Golddoppelsalz* $C_{12}H_{15}NO_4 . HAuCl_4$ fällt zuerst ölig, erstarrt aber fast momentan. Es schmilzt bei 103 bis 105°, unter Wasser kurz vor dem Sieden und krystallisirt aus demselben in feinen hellgelben Nadeln. Ueber 180° zersetzt es sich. Das *Nitrat*, dem Chlorhydrat sehr ähnlich und luftbeständig, schmilzt bei 104° und zersetzt sich ohne stürmische Entwicklung rother Dämpfe oberhalb 120°; das *Sulfat* ist in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich.

A. Hantzsch (1) hat ferner gefunden, daſs zwischen *Acetessigäther* und *o-Amidophenol* eine Condensation eintritt, jedoch

(1) Ber. 1883, 1948.

in anderem Sinne als mit Aldehydammoniak (1), indem je 1 Mol. unter Austritt eines Moleküls Wasser und Bildung von *Anhydro-o-amidophenolacetessigäther* $C_{12}H_{15}NO_3$ auf einander wirken:



$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH_2} + CO\langle{}^{CH_3}_{CH_2\text{-}COOC_2H_5} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{CH_2\text{-}COOC_2H_5}.$$

Die durch viertelstündiges Erhitzen beider Componenten entstandene zähe Masse wird in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, die krystallinische Ausscheidung scharf abgepreſst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen dicken flächenreichen Prismen schmelzen bei 107 bis 108° und sind in der Wärme in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Verbindung wird schon durch Kochen mit Wasser, schneller durch verdünnte Salzsäure wieder in Acetessigäther und o-Amidophenol gespalten. Ihre alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Kalilösung einen gelblichweiſsen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}NKO_3 . C_{12}H_{15}NO_3$. Derselbe reagirt stark alkalisch, ist luftbeständig, wird aber schon bei 100° zersetzt. Durch Behandlung mit Jodmethyl wird er in das *o-Trimethylphenolammoniumjodid* $C_6H_4\overline{\text{-O-}}N(CH_3)_3 . HJ$ von Grieſs (2) übergeführt, woraus hervorgeht, daſs das Kalium in der Kaliumverbindung an den Stickstoff gebunden ist, daſs somit der ursprüngliche Körper nicht Hydroxyd, sondern Imid enthält (vgl. die Bildungsgleichung); derselbe ist ein Analogon der von Ladenburg und Rügheimer (3) aus Acetessigäther und o-Toluylendiamin erhaltenen Verbindung $C_6H_3[CH_3, (NH-)_2]=C =(CH_3, CH_2-COOC_2H_5)$.

Derselbe (4) hat, zur Gewinnung eines näheren Einblicks in die zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak stattfindende Reaction (5) die *Condensationsproducte des Acetessigäthers* selbst untersucht. Hierbei entsteht zunächst ein Körper $C_{18}H_{22}O_9 (4\,C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{22}O_9 + 3\,C_2H_5OH)$, welcher

(1) JB. f. 1882, 491. — (2) JB. f. 1880, 629. — (3) JB. f. 1879, 435. — (4) Ann. Chem. 222, 1. — (5) JB. f. 1882, 491.

unter Umständen nach der Gleichung $C_{18}H_{22}O_9 = C_8H_8O_4 + C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$ in eine mit der Dehydracetsäure isomere Säure $C_8H_8O_4$, die *Isodehydracetsäure*, und deren Aethyläther zerfällt. Aus ersterer wird unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper $C_7H_8O_2$ vom Charakter eines δ-Lactons erhalten, welcher, unter Berichtigung der in einer vorläufigen Notiz (1) aufgestellten Ansicht, nicht als Derivat des Mesityloxyds, sondern eines damit isomeren Alkohols C_6H_9–OH, nämlich als $C_6H_8(-O, CO-)$ anzusehen ist. Die Säure $C_8H_8O_4$ und ihr Aether erhalten dem entsprechend die Formeln und unter Bezeichnung des Radikals C_6H_9 als *Mesiten* die Namen *Mesitenlactoncarbonsäure* $C_6H_7(O, CO)COOH$ und *Mesitenlactoncarbonsäureäther* $C_6H_7(O, CO)COOC_2H_5$. Das ursprüngliche Condensationsproduct $C_{18}H_{22}O_9$, welches als eine Verbindung beider + Wasser = $C_6H_7(OH, COOH)CO–O(COOH, COOC_2H_5)C_6H_7$ angesehen werden kann, wird erhalten, indem man Acetessigäther (1 Thl.) unter Abkühlung allmählich mit Schwefelsäure ($2^1/_2$ Thle.) versetzt und die dickliche bräunliche Mischung so lange (10 bis 14 Tage) stehen läſst, bis eine Probe, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, sich in ein Magma langer weiſser asbestähnlicher Nädelchen verwandelt. Alsdann wird die ganze Masse in Wasser (3 Vol.) gegossen, das Ausgeschiedene abfiltrirt, gewaschen, in Aether aufgenommen und durch, am besten freiwillige, Verdunstung des Aethers in compacten Krystallen erhalten, die bei 61 bis 62° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, etwas reichlicher in heiſsem Wasser und in Aether, sehr leicht in Alkohol und in Chloroform, durch dessen Dampf sie schon zerflieſst. Sie verbreitet beim Erwärmen, namentlich mit Wasser, einen starken gewürzhaften Geruch und ist, selbst unter vermindertem Druck, nicht unzersetzt destillirbar. Die Ausbeute betrug, einschlieſslich des aus der wässerigen Mutterlauge gewonnenen, etwa 82 Proc. des berechneten; die

(1) Ber. 1883, 740.

Differenz wird hauptsächlich durch die Bildung eines öligen Nebenproducts verursacht, welches im Wesentlichen mit dem öligen Spaltungsproduct der in Rede stehenden Verbindung (siehe unten) identisch ist. Essigsäure wird bei der Reaction *nicht* gebildet. Trotz ausgesprochener saurer Reaction bildet das Condensationsproduct $C_{18}H_{22}O_9$ keine Salze; von alkalischen Flüssigkeiten wird es in der Kälte partiell, beim Kochen fast augenblicklich vollständig zersetzt unter Bildung von kohlens. und essigs. Salz, Aceton und Mesityloxyd (beim Erhitzen mit Aetzkalk entwickelt sich nur letzteres). Wird die absolut-alkoholische Lösung allmählich mit einer eben solchen Lösung von Kalihydrat (1 Mol.) bis zur eben schwach alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich, vollständig durch Zusatz von Aether (1 Vol.) *mesitenlactoncarbons. Kalium* $C_8H_7O_4K$ fein krystallinisch aus, während der *Aethyläther* derselben Säure in Lösung bleibt ($C_{18}H_{22}O_9 + KOH = C_8H_7O_4K + C_{10}H_{12}O_4 + 2\,H_2O$). Die freie *Mesitenlactoncarbonsäure* $C_8H_8O_4 = C_6H_7(\overline{O, CO})COOH$ $= CH_3{-}C(\overline{O){=}C(COOH){-}C(CH_3){=}CH{-}C}O$ wird aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure als dicker Brei gefällt und durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, aus dem sie sich in undeutlichen filzartigen Aggregaten ausscheidet, oder aus Alkohol, der bei langsamer Verdunstung grofse flächenreiche (monokline?) Prismen liefert, gereinigt. Sie schmilzt bei 155°, sublimirt vorsichtig erhitzt fast unzersetzt, löst sich schwer in kaltem, äufserst leicht in siedendem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether und liefert beim Erhitzen mit Kalk Mesityloxyd. Sie ist einbasisch. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7O_4K\,.\,{}^1/_2$ oder $.\,{}^1/_3\,H_2O$ (bei 100° getrocknet) wird am reinsten aus reiner Säure durch Fällung mit alkoholischer Kalilösung erhalten; es ist in Wasser sehr leicht löslich, an *feuchter* Luft zerfliefslich. Das analog gewonnene *Natriumsalz* $C_8H_7O_4Na$ ist auch in Alkohol leichter löslich und daher schwierig vollkommen auszufällen. Das *Ammoniumsalz* $C_8H_7O_4(NH_4)$ ist eine dem Kaliumsalz ähnliche, luftbeständige undeutlich krystallinische Masse, die bei 150° zu sublimiren beginnt und gegen 190° schmilzt. Die Salze der

alkalischen Erden gleichen denen der Alkalien und sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Das krystallinische mittelst Baryumcarbonat erhaltene *Baryumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Ba$ und das *Magnesiumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Mg . 5$ oder $6 H_2O$ sind nicht sonderlich charakteristisch. Das *Kupfersalz* $(C_8H_7O_4)_2Cu . 2 H_2O$ scheidet sich aus concentrirten Lösungen der Alkalisalze auf Zusatz von Kupfersulfat sogleich als hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, aus verdünnten allmählich in kugeligen Aggregaten aus. Das *neutrale Silbersalz* scheint nicht zu existiren; aus den Lösungen der Alkalisalze wird durch Silbernitrat ein *saures Salz* $4 C_8H_7O_4Ag . 3 C_8H_8O_4$ als schwerer krystallinischer Niederschlag gefällt, der auch aus heifser wässeriger Lösung unverändert in glänzenden langen Nadeln auskrystallisirt (dieses Salz wurde früher (1) für $C_{14}H_{13}O_7Ag$, die Säure für $C_{14}H_{14}O_7$ gehalten). Ein anderes *saures Salz* $6 C_8H_7O_4Ag . C_8H_8O_4$ wird durch Digeriren der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd und vorsichtiges Verdunsten des Filtrats in sternförmig gruppirten leicht löslichen Nadeln erhalten, die sich nicht am Lichte, aber schon unter 100° schwärzen. Von den Salzen der sonstigen Schwermetalle fallen nur noch die des *Blei's* und *Quecksilberoxyduls* aus concentrirten Lösungen als weifse krystallinische, beim Kochen sich lösende Niederschläge; ferner die der Sesquioxyde und zwar das des *Eisens* sofort, das des *Chroms* und *Aluminiums* vollständig erst beim Erwärmen. Starken Basen gegenüber zeigt die Isodehydracetsäure das Verhalten der Lactone, d. h. sie giebt Salze der zweibasischen *Oxymesitendicarbonsäure* $C_8H_{10}O_5 = C_6H_7(OH)(COOH)_2$, welche indefs sehr zersetzlich sind $(C_8H_7O_4Me + MeOH = C_8H_8O_5Me_2)$. Nur ein durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kupfercarbonat erhaltenes *saures Kupfersalz* $(C_{24}O_{25}O_{15})_2Cu_5 = 4 C_8H_8O_5Cu + (C_8H_9O_5)_2Cu$, welches beim Verdunsten des Filtrats in hellblauen leicht löslichen Warzen krystallisirt, ist beständig, die Salze der Alkalien und alkalischen Erden zerfallen dagegen in alkalischer Lösung schon in gelinder Wärme zunächst

(1) Ber. 1883, 740.

in Carbonate und Salze der einbasischen *Oxymesitencarbonsäure* [$C_6H_7(OH)(COOMe)_2 + MeOH = C_6H_8(OH)COOMe + Me_2CO_3$], welche dann fast ebenso leicht nochmals dieselbe Spaltung erfahren [$C_6H_8(OH)COOMe + MeOH = C_6H_9(OH) + Me_2CO_3$], wobei sich jedoch das C_6H_9OH („Mesitenylalkohol“) sofort in das isomere Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ umlagert. Am leichtesten erfolgt diese Zersetzung durch Barythydrat (das entstehende Baryumsalz ist weiter unten beschrieben) und Kalkhydrat, weniger leicht durch Magnesia. Durch rauchende Salzsäure wird die Isodehydracetsäure nicht angegriffen, auch nicht bei Gegenwart von Zinn oder Zink, durch Natriumamalgam in eine dickflüssige in Wasser schwer lösliche Säure verwandelt. Bromwasser zersetzt sie unter Bildung von Bromwasserstoff und Kohlensäure; beim Verdunsten scheiden sich neben einem Oel kleine glänzende Krystalle (Monobrommesitenlacton ?) ab. — *Mesitenlacton* $C_6H_8(O)CO = CH_3-C(O)=CH-C(CH_3)=CH-CO$ wird aus Isodehydracetsäure durch allmählich auf 245° gesteigertes Erhitzen oder durch Erwärmen mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170° gewonnen ($C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2$); im ersteren Falle destillirt es, nachdem die flüssige Masse für einen Augenblick halbfest geworden, über, im letzteren wird es nach dem Verdünnen mit Wasser durch Aether extrahirt. Das Lacton krystallisirt in grofsen glänzenden Tafeln, schmilzt bei 51,5° und siedet bei 245° (uncorr.). Es schmeckt bitter und gewürzhaft, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Die frisch bereitete Lösung reagirt neutral, Kaliumcarbonat scheidet es aus derselben als rasch erstarrendes Oel aus. Mit Brom bildet es kein Additionsproduct, sondern sogleich *Monobrommesitenlacton* $C_7H_7BrO_2$. Dieses hinterbleibt beim Verdunsten seiner Schwefelkohlenstofflösung als faserige Masse und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in federartigen Nädelchen, die getrocknet bei 105° schmelzen und sich schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem lösen. *Oxymesitencarbonsäure* $C_8H_8(OH)COOH = CH_3-C(OH)=CH-C(CH_3)=CH-COOH$ entsteht aus dem Lacton schon in

wässeriger Lösung (die fast augenblicklich saure Reaction annimmt) sowie bei dem an feuchter Luft eintretenden Zerfliefsen desselben, am schnellsten durch Erwärmen mit Barytwasser. Durch Ansäuern dieser Lösung und Extrahiren mit Aether erhält man die Säure als eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure zum Theil wieder in Lacton und Wasser zerfällt. Ihre Salze sind sämmtlich amorph und in Wasser, meist auch in Alkohol leicht löslich. In Lösung zersetzen sie sich beständig, sofort beim Erwärmen unter Bildung von kohlens. Salz und Mesityloxyd. Das *Baryumsalz* $(C_7H_9O_3)_2Ba$ und *Calciumsalz* $(C_7H_9O_3)_2Ca$ bilden spröde nicht hygroskopische Massen; ihre Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt, nur Eisenchlorid giebt eine braungelbe Fällung. Nach der leichten Bildung der Säure aus dem Lacton ist letzteres für ein δ-Lacton (1) zu halten. — Das *zweite Spaltungsproduct* des Körpers $C_{18}H_{22}O_9$ wird aus der ätherischen Lösung als ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes, in Wasser unlösliches Oel erhalten, welches im Exsiccator bisweilen erstarrt, schon unter 20° wieder schmilzt und unter theilweiser Zersetzung zwischen 270 und 310° überdestillirt. Die Analyse entspricht nicht genau der Formel des *Mesitenlactoncarbonsäureäthers* $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_7(\overline{O)(C}O)COOC_2H_5$, indem es vermöge seiner Lactonnatur Neigung zur Aufnahme von Wasser hat, wodurch es in die entsprechende Oxysäure $C_{10}H_{14}O_5$ (siehe unten) übergeht. Dafs der Körper dennoch als jener Aether anzusehen ist, folgt aus der Bildung eines damit identischen Körpers aus isodehydracets. Kali und Jodäthyl. Ferner entsteht durch Behandlung dieses Oels in Schwefelkohlenstoff mit Brom das, durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in glänzenden, bei 87° schmelzenden Nadeln zu erhaltende reine *Monobromderivat* $C_{10}H_{11}BrO_4$. Wird in die alkoholische Lösung des Aethers anhaltend Ammoniak eingeleitet, so scheidet sich, eventuell nach Zusatz von Aether, das *basische Ammoniaksalz* der *Oxymesitendicarbonäther-*

(1) Vgl. Fittig, Ann. Chem **216**, 26.

säure $C_6H_7(ONH_4, COONH_4)COOC_2H_5$ in blendend weifsen atlasglänzenden Blättern aus, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. Dasselbe ist nur an trockner Luft in dichten Gefäfsen haltbar, andernfalls verwandelt es sich unter Abgabe von Ammoniak in das Lacton zurück. Schnell und unter lebhafter Ammoniakentwicklung geschieht diefs bei 104°, langsamer schon in der wässerigen Lösung, welche sich bei gelindem Erwärmen löst und Ammoniak entwickelt, sowie an feuchter Luft. Ziemlich schnell tritt die Zersetzung des Ammoniaksalzes im Vacuum über Schwefelsäure ein, am leichtesten aber beim Uebergiefsen mit Alkohol und gelindem Erwärmen. Das so rückgebildete Lacton nimmt beim Abdampfen saure Reaction an, indem es in *Oxymesitendicarbonäthersäure* $C_{10}H_{14}O_5 = C_6H_7$ $(OH, COOH)COOC_2H_5$ übergeht. Diese erhält man aus dem Ammoniaksalz durch Ansäuern mit Salzsäure unter Vermeidung der Erwärmung und Ausschütteln mit Aether als eine Krystallmasse, welche nach dem Abpressen und nochmaligem Krystallisiren aus Aether kleine bei 76° schmelzende Täfelchen bildet. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Bildung des Lactons, welches sich beim Kochen als Oel ausscheidet; jedoch ist diese Umwandlung ebenso wie die entgegengesetzte keine vollständige, vielmehr tritt ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem, wie bei dem δ-Lacton der Normalcapronsäure (1), auf etwa 2 Mol. Lacton 1 Mol. Oxysäure kommt. Aufser dem obigen Ammonsalz bildet die Säure nur Salze der Formel $C_6H_7(OH, COOMe)COOC_2H_5$ selbst wenn diese aus dem Ammonsalz gefällt werden, was aber nur durch Eisenoxyd-, Thonerde-, Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalze in concentrirter Lösung geschieht. Quecksilberoxydulsalze geben sofort, Silbersalze beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{13}O_5)_2Cu . H_2O$ bildet einen bisweilen anfangs schmierigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, das *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}O_5)_2Pb . H_2O$ mikroskopische Nä-

(1) Wolff, JB. f. 1882, 870.

delchen; beide schmelzen vor der Zersetzung. Das zweite Spaltungsproduct und seine eben behandelten Derivate läfst sich nicht verseifen, ohne dafs einerseits die anfangs gebildete Isodehydracetsäure in Kohlensäure und Mesityloxyd resp. Aceton zerfällt ($C_{10}H_{12}O_4 + 4 KOH = 2 K_2CO_3 + C_6H_{10}O + C_2H_6O$; $C_6H_{10}O + H_2O = 2 C_3H_6O$); ein anderer Theil zerfällt in Alkohol, Essigsäure und eine neue, *Homomesaconsäure* genannte Säure $C_6H_8O_4$($C_{10}H_{12}O_4 + 3 KOH = C_2H_6O + C_2H_3O_2K + C_6H_6O_4K_2$). Die Homomesaconsäure $C_4H_6(CO_2H)_2$ = COOH–CH_2–C(CH_3)=CH–COOH wird durch Kochen mit Kali bis zum Verschwinden des Lactoncarbonsäureäthers, Ansäuern, Ausziehen mit Aether, Abpressen des allmählich erstarrenden Aetherrückstandes und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen compacten Prismen gewonnen. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in siedendem Wasser äufserst leicht, schwerer in Aether löslich; sie schmilzt bei 147°, sublimirt aber schon gegen 120° unter Entwicklung stehend saurer Dämpfe. Die Säure ist zweibasisch; sie ist gegen Natriumamalgam in der Kälte und gegen Brom auffallend beständig. Die *neutralen Alkalisalze* krystallisiren nicht. Das *Baryumsalz* $C_6H_6O_4Ba . 4^1/_2 H_2O$ bildet einen beim Reiben krystallinisch werdenden Firnifs, das *Calciumsalz* $C_6H_6O_4Ca . H_2O$ kleine warzenförmige Krystalle. Das *Kupfersalz* $C_6H_6O_4Cu . 2 H_2O$ fällt aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung durch Kupferacetat als blaugrüner, kaum krystallinischer, auch in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_6H_6O_4Ag_2$ ist ein weifser amorpher, lichtbeständiger Niederschlag und enthält meistens etwas saures Salz. Das *saure Kaliumsalz* $C_6H_7O_4K$ fällt auf vorsichtigen Zusatz alkoholischer Kalilösung zur alkoholischen Säurelösung als mikrokrystallinisches, luftbeständiges Pulver; es löst sich in überschüssigem Kali und wird durch Eisessig wieder gefällt. In analoger Weise werden mit *Ammoniak* weifse Blätter erhalten, welche das neutrale Salz zu sein scheinen und beim Trocknen langsam, im Vacuum über Schwefelsäure schnell in das *saure Salz* $C_6H_7O_4(NH_4)$ übergehen. Neutrale Lösungen der Säure geben mit Mn-, Ni- und Co-salzen keinen, mit *Eisenchlorid*

schon in der Kälte, mit *Chromoxydsalzen* erst beim Erwärmen, mit *Zinnsalzen* nur in concentrirter Lösung allmählich einen Niederschlag. Das *Mercurosalz* wird beim Kochen mit Wasser sofort schwarz, das *Mercurisalz* gelb; ersteres löst sich in überschüssigem Mercuronitrat, das *Bleisalz* im Ueberschuſs des organischen Salzes. Der *Aethyläther* $C_4H_6(CO_2C_2H_5)_2$ bildet sich in kleiner Menge beim Verseifen des Mesitenlactoncarbonsäureäthers mit unzureichender alkoholischer Kalilösung und stellt nach der umständlichen Reinigung eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 240 bis 242° dar. In Bezug auf die angefügten theoretischen Betrachtungen und die Begründung der im Obigen wiedergegebenen aufgelösten Formeln muſs auf das Original verwiesen werden.

R. Behrend (1) erhielt durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle *Harnstoff* und *Acetessigäther* auf 100 bis 110°, Auswaschen des Productes mit Wasser und Krystallisiren des Rückstandes aus Aether 10 bis 20 Proc. (des Acetessigäthers) einer Verbindung $C_7H_{12}N_2O_3$ (= $C_6H_{10}O_3$ + CH_4N_2O — H_2O), welche bei 147° schmelzende Nädelchen bildet, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Erhitzen derselben mit verdünnten Säuren werden Harnstoff und Zersetzungsproducte des Acetessigäthers gebildet. Natriumäthylat verseift die Verbindung schon in der Kälte; das *Natriumsalz* $C_5H_7N_2O_3Na$ krystallisirt in feinen Nädelchen, die sich nicht in Alkohol, aber in Wasser lösen. Die Lösung reagirt alkalisch und fällt die meisten Metallsalze.

G. Chancel (2) hat gefunden, daſs die *alkylsalpetrigen Säuren (Dinitroalkyle)* durch Einwirkung von Salpetersäure wie aus den Ketonen (3), so auch aus den *alkylsubstituirten Acetessigäthern* neben Essigsäure, Kohlensäure und Aethylnitrit entstehen und zweckmäſsig dargestellt werden. Da die Reaction sehr heftig ist, so darf man nicht mehr als 5 bis 10 ccm des Aethers auf einmal anwenden; derselbe wird in einem langhalsigen

(1) Ber. 1883, 3027. — (2) Compt. rend. **96**, 1466. — (3) JB. f. 1882, 453.

Kolben mäßsig erwärmt und dann ein gleiches Volum Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 in kleinen Antheilen zugefügt. Sobald die Reaction unter Entwicklung salpetriger Dämpfe beginnt (1), ist die Erwärmung sofort zu unterbrechen. Nach beendigter Reaction wird das Product in wenig Wasser gegossen, einigemal gewaschen, dann in dem doppelten Volum Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilösung vermischt, wodurch das Kaliumsalz der betreffenden Nitroalkyle (in einigen Stunden vollständig) krystallinisch abgeschieden wird. Man wäscht dasselbe mit Alkohol, dann mit Aether und krystallisirt es aus dem 4 bis 5 fachen Gewicht siedenden Wassers um. *Methylacetessigäther* liefert so 15 bis 20 Proc. *Dinitroäthankalium* $CH_3-C(NO_2)_2K$ in grofsen, dunkelgelben, prismatischen Krystallen, *Aethylacetessigäther* 12 bis 15 Proc. *Dinitropropankalium* $C_2H_5-C(NO_2)_2K$. Dasselbe verpufft auf einem Platinblech erhitzt bei 140 bis 145°, in einem Rohre aber schon bei 106°. Im Wasserbade längere Zeit (8 bis 10 Tage) erwärmt verliert es allmählich 42 Proc. an Gewicht und hinterläfst einen weifsen, nicht mehr detonirenden Rückstand. Im trockenen Zustand hält es sich, wie eine im Jahre 1844 aus Butyron bereitete Probe bewies, unverändert, durch Feuchtigkeit wird es zersetzt. *Normalpropylacetessigäther* (vom Siedepunkt 212° bei 750 mm Druck und der Dichte — auf Wasser von 4° bezogen — $D_t = 0{,}09795 - 0{,}000914\ t$, für t von 0 bis 40°) liefert, ebenso behandelt, 18 bis 20 Proc. *Dinitrobutankalium*. Die Löslichkeit dieser Kaliumsalze nimmt mit der Temperatur stark zu, wie folgende Tabelle zeigt:

1 Thl.	löst sich bei 0°	20°	40°	
$CH_3C(NO_2)_2K$	in 29,12	14,51	9,56	Thln. Wasser.
$C_2H_5C(NO_2)_2K$	„ 33,40	17,98	9,90	„ „
$C_3H_7C(NO_2)_2K$	„ 40,30	21,71	12,20	„ „

Das freie *Dinitrobutan* ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,205 bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°), es siedet gegen 197° unter partieller Zersetzung.

(1) Bei Methylacetessigäther setzt man zweckmäfsig ein Fragment Kupferdrehspahn hinzu, weil ohne dieses die salpetrigen Dämpfe anfangs absorbirt bleiben und sich dann plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit entwickeln.

H. Elion (1) hat versucht, in den *Acetessigäther* weitere Acetylgruppen einzuführen. Dieses gelingt leicht am *Aethylacetessigäther*. Die Natriumverbindung desselben bildet mit 1 Mol. Wasser ein krystallisirtes, in Aether unlösliches Hydrat, während sie im wasserfreien Zustande in Aether löslich ist. Zum Zwecke der Zersetzung mit Acetylchlorid stellte Elion die Natriumverbindung dar durch Einwirkung einer hinreichenden Quantität von wasserfreiem Natriumhydroxyd auf eine Lösung von Aethylacetessigäther in viel Aether. Hierbei bildet sich zuerst ein weifser, in Aether fast unlöslicher Körper, welcher sich allmählich wieder löst; wird zu dieser Lösung Acetylchlorid gefügt, so scheidet sich Chlornatrium aus und aus der Flüssigkeit wird durch wiederholte Destillation *Aethyldiacetylessigäther* als farblose, bei etwa 235° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,044 bei 15° gewonnen. Derselbe giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und ist in wässeriger Kalilauge unlöslich. — Weniger glatt verläuft die Einwirkung des Acetylchlorids auf Natriumacetessigäther. Neben Diacetylessigäther entsteht hierbei dessen in Aether unlösliche Natriumverbindung und freier Acetessigäther, was sich dadurch erklärt, dafs ersterer als stärkere Säure in einer klaren ätherischen Lösung von Natracetessigäther einen Niederschlag erzeugt. Für die Darstellung des *Diacetylessigäthers* wurde daher die ätherische Lösung von Natracetessigäther in eine gleiche Lösung von überschüssigem Acetylchlorid gegossen. Beigemischter Mono-Acetylessigäther läfst sich durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von Natriumdisulfit entfernen, mit welchem er eine Anfangs gelöst bleibende, später in Krystallen sich ausscheidende Verbindung giebt. Der Diacetyläther ist bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar, unter 58 bis 80 mm Druck bei etwa 137°. Das spec. Gewicht bei 15° ist etwas über 1,1. In Wasser ist er unlöslich, wird aber durch 25 bis 45 Minuten langes Kochen damit in Essigsäure, Monacetylessigäther und sehr wenig Kohlensäure zersetzt (bei Anwendung schwefelsäure-

(1) Rec. trav. chim. 3, 33 (Ausz.) und 202 (Ausz.).

haltigen Wassers ist die Kohlensäurebildung stärker); ebenso verwandelt sich eine wässerige Lösung von Natriumdiacetylessigäther (welcher aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wird) nach 4 bis 5 Tagen unter Verlust ihrer anfangs alkalischen Reaction in ein Gemisch von essigs. Natron und Monacetylessigäther.

Th. Salzer (1) fand, dafs *neutrales bernsteins. Kali* nicht, wie Döpping angegeben, mit $2H_2O$, sondern mit $3H_2O$ krystallisirt und zwar aus stark eingedampfter Lösung in dünnen zerfliefslichen Täfelchen, im Exsiccator in gröfseren Krystallen. Dieselben gehören nach Haushofer dem rhombischen System an. a : b : c = 0,5399 : 1 : 0,9610. Beobachtete Flächen $p = \infty P$, $c = 0P$, $r = \bar{P}\infty$, $b = \infty\breve{P}\infty$. Fundamentalwinkel $b : p = 118^0 22'$, $b : r = 133^0 33'$. Anfangs bei 50° (um Schmelzung zu vermeiden), dann bei 100° getrocknet, verliert es ungefähr 2 Mol., über 100 bis 150° das dritte Mol. Krystallwasser. *Saures bernsteins. Kali* wurde in den, von Döpping beschriebenen, grofsen, rasch verwitternden Krystallen $C_4H_5O_4K . 2H_2O$ erhalten.

E. Kander (2) erhitzte, in der Erwartung das Chlorid $C_2H_4(CCl_3)_2$ zu erhalten, *Succinylchlorid* mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (3 Thln.) auf 230°. Die Röhren enthielten viel Chlorwasserstoff. Durch Destillation, Eingiefsen der Fraction 140 bis 215° (bei 215° geht fast Alles über) in Wasser und Uebertreiben des dadurch ausgeschiedenen Oels mit Wasserdampf wurde eine farblose, in der Kälte zu grofsen strahligen Blättern erstarrende Flüssigkeit von scharfem Geruch und dem spec. Gewicht 1,694 erhalten, welche zwischen 199 und 215° unzersetzt siedete und der Formel C_4Cl_6O entsprach. Durch Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Salzsäureentwicklung eine neue Verbindung, welche durch Schütteln der mit Wasser verdünnten Masse mit Aether gewonnen wird. Die wässerige Lösung dieses Körpers reagirt stark sauer und hinterläfst eingedampft eine weifse hygroskopische Masse, welche

(1) Ber. 1883, 3025. — (2) J. pr. Chem. [2] **28**, 191.

beim Erwärmen schmilzt und dann in Blättchen sublimirt. Dieselben sind nach mehrmaliger Sublimation rein, riechen thränenreizend, schmelzen bei 119,5°, sind nicht mehr hygroskopisch und lösen sich schwer in Wasser. Sie besitzen die Formel $C_4Cl_2O_3$.

B. Schulze (1) stellte Versuche über die Umwandlung des *Asparagins* in *Asparaginsäure* an. Dieselbe, durch die Verfolgung der Entwickelung von Ammoniak ermittelt, erfolgt beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck in kaum merkbarer Weise und auch bei 3 bis 4 atm Druck werden nur geringe Mengen zerlegt. Die Umwandlung ist beim Kochen mit Kalkmilch erst nach einer Reihe von Stunden (circa 8) einigermaßen vollendet, beim Kochen mit 10 Thln. BaO (als Barythydrat) schon nach einer, mit 2 Thln. BaO nach 16 bis 20 und mit 1 Thl. BaO nach circa 40 Stunden. Vollständig hört bei Ueberschuſs von Alkali die Ammoniakentwicklung überhaupt nicht auf, da die Asparaginsäure allmählich in Aepfelsäure übergeführt wird. Durch Kochen des Asparagins mit dem etwa $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure war die Zersetzung in 6 Stunden vollendet.

Th. Reicher (2) hat die Geschwindigkeit des Zerfalls der *Maleïnsäure* in Anhydrid und Wasser näher untersucht, um zu entscheiden, ob derselbe, wie Schwab (3) annimmt und Menschutkin (4) bestreitet, die Ursache der auſserordentlich groſsen Aetherificirungsgeschwindigkeit der Maleïnsäure (44,9 Proc. in 8 Stunden) im Vergleich mit der der Fumarsäure (3 Proc. in 8 Stunden) sei. In der That fand Er jene Geschwindigkeit nach verschiedenen Methoden so groſs, daſs sie als Ursache der genannten Anomalie angesehen werden muſs. 1) Als eine kleine Quantität Maleïnsäure in einem luftleeren Ballon von solcher Gröſse, daſs derselbe alles entstandene Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur als Gas enthalten konnte, $4^1/_2$ Stunden auf

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 233. — (2) Rec. trav. chim. **2**, 308. — (3) Dieser JB. S. 846. — (4) Daselbst.

100° erhitzt wurde, erschien die Wandung nach dem Erkalten mit einer reichlichen Krystallisation des Anhydrids bedeckt. 2) Von 0,0621 g Maleïnsäure, die in dem luftleeren, oben zu einer Kugel von circa 1,5 Liter erweiterten Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsrohr auf 100° erhitzt wurden, waren nach $4^1/_2$ Stunden 0,0498 g verdampft und die Dichte des Dampfgemisches von Wasser und Maleïnsäureanhydrid wurde zu 28,4 (berechnet 29) gefunden. 3) Eine Lösung von 0,1023 g Maleïnsäure wurde auf Glaswolle verdunstet und dieselbe in einem Strom von trockner verdünnter Luft auf 100° erwärmt. Nach 2 Stunden waren 0,0566 g oder 55 Proc. verschwunden. 4) Die Innenseite der Kugel des sub 2) erwähnten Barometerrohrs wurde mit einer Lösung von 0,0689 g Maleïnsäure benetzt und dieselbe verdunstet, alsdann wie im Versuch 2) bei 100° erhitzt und die Tension des Dampfes von Zeit zu Zeit bestimmt. Dieselbe nahm innerhalb $11^1/_2$ Stunden von 4,38 bis 17,33 mm zu, was einer allmählichen Bildung von 91,3 Proc. Anhydrid entsprach.

B. J. Grosjean (1) hat Beiträge zur Chemie der *Weinsäure* und *Citronensäure* geliefert. 1. Wie schon von anderer Seite beobachtet ist, verliert Citronensäure ihr Krystallwasser über Schwefelsäure mit sehr verschiedener Schnelligkeit. Von drei Proben, die in pulverisirtem Zustand gleichzeitig in den Exsiccator gebracht wurden, verlor eine das Krystallwasser in 15 Tagen, die zweite in 24 Tagen, die dritte erst in 61 Tagen. Nach 13 Tagen hatte die erste fast alles (8,50 Proc.), die zweite die Hälfte und die dritte erst 0,5 Proc. Wasser verloren. 2. Die *Bestimmung von Citronensäure* in Fruchtsäften wird ausgeführt durch genaues Neutralisiren mit Soda, Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium und Fällung des Calciumcitrats durch Kochen im Salz- oder Glycerinbad. Filtrat und Waschwässer werden mit Ammoniak neutralisirt und stark eingeengt, wodurch ein zweiter Niederschlag, und durch Wiederholung des Verfahrens ein dritter gewonnen wird. Alle Fällungen werden geglüht und

(1) Aus hinterlassenen Schriften mitgetheilt von R. Warington, Chem. Soc. J. **43**, 331; Pharm. J. Trans. [3] **14**, 187 und 204.

das rückständige Calciumcarbonat alkalimetrisch bestimmt. 3. Wird eine Weinsäurelösung bis zur Bildung einer Krystallkruste eingedampft und dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so bilden sich in der Lösung erhebliche Mengen *Metaweinsäure*. In einem Falle (nach vierstündigem Erhitzen) war die Acidität von 100 auf 97,9 und die durch Kaliumcitrat fällbare Säure von 100 auf 74,6 gesunken; die verdünnte Lösung wies nach zweistündigem Kochen fast den ursprünglichen Gehalt (99,9 Proc.) an Säure auf, nach fast zweimonatlichem Stehen in der Kälte aber erst 90 Proc. In einem zweiten Falle betrug nach 137 Tagen der Gehalt an Weinsäure 96,7 Proc. des ursprünglichen. Zusatz von Schwefelsäure wirkt der Metaweinsäurebildung entgegen. 4. Zusatz größerer Mengen Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit der Weinsäure in Wasser.

G. Gore (1) hat von Jungfleisch nachstehende Vorschrift zur Bereitung von Linksweinsäure erhalten. Eine (in bekannter Weise hergestellte) Lösung von traubens. Natron-Ammoniak wird bis zum spec. Gewicht 1,24 (für den Winter) bis 1,28 (für den Sommer) eingedampft (diese Zahlen gelten für die Wasserbadtemperatur und werden durch einen besonderen abgepaſsten kleinen Senkkörper ermittelt), dann mit Ammoniak schwach alkalisirt, in einer bedeckten Schale zum Abkühlen hingestellt und nach erfolgter Abkühlung auf der einen Seite der Schale ein einzelner, vorher abgewaschener Krystall von rechts-, auf der andern ein eben solcher von linksweins. Natron-Ammoniak hineingeworfen. Die dadurch hervorgebrachten, vollständig geschiedenen Krystallisationen haben nach zwei bis drei Tagen ihre gröſste Ausbildung erreicht (einzelne Krystalle von 180 bis 200 g) und werden entfernt, die Mutterlauge passend concentrirt und das Verfahren wiederholt.

J. Freydl (2) erhielt durch trockne Destillation von entwässertem *Seignettesalz* mit dem gleichen Gewicht Aetzkalk,

(1) Chem. News **47**, 274 (aus Birmingham Philos. Soc. Proc. **3**, 325). — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 450; Monatsh. Chem. **4**, 149.

Wasserstoff, Aceton, etwas Benzol und ein höher siedendes, bei der Oxydation Essigsäure gebendes Oel, aber keinen Aethylenalkohol. Ebenso wurde durch Destillation von *citronens. Natrium* mit 2 Thl. Aetzkalk der erwartete Isopropylalkohol nicht erhalten, sondern Aceton.

C. S. Evans (1) theilt nach einer historisch-kritischen Uebersicht der bisherigen Angaben über die *Antimontartrate* Seine eigenen Versuche über dieselben mit. Die aufgestellten Formeln befinden sich zum Theil in recht mangelhafter Uebereinstimmung mit den analytischen Zahlen, besonders bezüglich des Kohlenstoffgehalts. I. Aus der wässerigen Lösung mit Alkohol *niedergeschlagene Salze.* Je nach der Darstellung der wässerigen Lösung wurden folgende Verbindungen gewonnen: 1) $(C_4H_4O_6)_3Sb_2 . 6 H_2O$ aus einer Auflösung von Antimonoxyd in stark überschüssiger Weinsäure. Amorphe, bei 100° zu einem dicken Gummi schmelzende Masse. 2) $(C_4H_4O_6)_2Sb_2O . 6 H_2O$ aus einer durch Kochen von Weinsäure mit überschüssigem Antimonoxyd erhaltenen Lösung. Amorphe Masse, deren wässerige Lösung zu einer durchsichtigen bernsteinfarbigen Masse eintrocknet. 3) $(C_4H_4O_6)Sb_2O_2 . 2 H_2O$; Weinsäure (5 Thle.) wurde mit dem (4 Thle. Antimon enthaltenden) Niederschlage gekocht, welcher aus Brechweinstein durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure erhalten und bis zum Verschwinden der Salpetersäure ausgewaschen war. Ein Theil desselben blieb ungelöst; die Lösung mit Alkohol gefällt. — II. *Krystallisirte Salze.* Dieselben sind von der dickflüssigen Mutterlauge schwierig zu befreien und daher kaum rein zu erhalten. 4) $(C_4H_5O_6)_3Sb . 4 H_2O$. Aus einer durch Kochen erhaltenen Lösung von 3 oder 2 Thln. Antimonoxyd in 6 Thln. Weinsäure. Bildet Rosetten von Nadeln und verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösung braust stark mit Carbonaten. Alkohol fällt daraus das Salz 1). 5) $(C_4H_5O_6)_2SbOH$ ist *nicht* krystallisirt, sondern

(1) Scientif. Proc. of the Ohio Mechanics Institute **2**, 106; Am. Chem. J. **5**, 241; Ber. 1883, 2379.

wird durch Eindampfen einer durch 24 stündiges Kochen von 2 Thln. Antimonoxyd mit 3 Thln. Weinsäure erhaltenen Lösung (das Oxyd bleibt zum Theil ungelöst) auf dem Wasserbade als bernsteinfarbige Masse erhalten. Aus der wässerigen Lösung, welche ebenfalls stark sauer reagirt und Carbonate zersetzt, wird durch Alkohol das Salz 2) gefällt. III. *Doppelsalze. Baryumantimontartrate.* 1) $(C_4H_4O_6)_7Sb_2Ba_4 . 3H_2O$ (?) wird durch Neutralisiren des obigen Salzes 4) mit Baryumcarbonat und Zusatz von Alkohol als voluminöser körniger Niederschlag gefällt. 2) $(C_4H_4O_6)_5Sb_2OBa_3 . 11H_2O$ wird auf gleiche Art aus obigem Salz 5) gewonnen. Beide Baryumsalze lösen sich in Wasser nur theilweise. *Natriumantimontartrat.* 1) $(C_4H_4O_6)_3 Sb_2(OH)_6Na_6 . 3H_2O$ wird wie folgt erhalten : eine Lösung des Antimontartrats 5) wird mit Soda neutralisirt und mit Alkohol vermischt; die Mischung trennt sich in zwei Schichten, welche beide Antimon enthalten. Die untere syrupöse, über Schwefelsäure verdunstet, hinterläſst das Salz als bernsteinfarbige Masse. Die wässerige Lösung wird nicht beim Kochen, aber durch Alkalicarbonat gefällt. 2) $(C_4H_4O_6)Sb_4O_5 . 12H_2O$ wird als schwerer schleimiger Niederschlag erhalten durch Kochen einer mit Soda genau neutralisirten Lösung des Antimontartrats 5). Das Filtrat liefert, mit überschüssiger Soda gekocht, Antimonoxyd. *Silberantimontartrate.* 1) $(C_4H_4O_6)_3 (SbO)_4Ag_2 . 3H_2O$ wird erhalten durch Zusatz von Amyljodid zu einer verdünnten Lösung von Silberbrechweinstein, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Jodsilber und Einkochen bis zur Krystallkruste. Kleine klare pyramidenförmige Krystalle, fast unlöslich in Wasser. 2) $(C_4H_4O_6)_3Sb_4O_5HAg . 3H_2O$ wird auf dieselbe Art bei Anwendung von Aethyljodid an Stelle von Amyljodid erhalten. Beim Erhitzen färben sich beide Salze erst roth, dann grün. *Antimondisulfatotartrat?* $(C_4H_4O_6)Sb_2(SO_4)_2 . 7H_2O$. Eine kalte Lösung des obigen Antimontartrats 2) wird vorsichtig bis zur schwachen Trübung mit kalter verdünnter Schwefelsäure vermischt, dann durch Alkohol gefällt. Es ist in Wasser unlöslich.

A. Kekulé (1) hat die wichtige Thatsache festgestellt, daſs die sogenannte *Carboxytartronsäure* nichts anderes als *Dioxyweinsäure* oder *Tetraoxybernsteinsäure* ist. Ihre Formel ist demnach COOH–C(OH)$_2$–C(OH)$_2$–COOH, woraus auch leicht COOH–C(OH)$_2$–CO–COOH und COOH–CO–CO–COOH entstehen kann. Den Beweis hierfür hat Er theils durch Reduction der Carboxytartronsäure mittelst Zink und Salzsäure erbracht, wobei Traubensäure und inactive Weinsäure neben kleinen Mengen von Tartronsäure erhalten werden, theils durch Darstellung der Säure aus sogenannter Nitroweinsäure. Diese Methode empfiehlt sich der aus Brenzcatechin gegenüber durch ihre Billigkeit. Die erforderliche *Nitroweinsäure* wurde gewonnen durch Eintragen gepulverter Weinsäure in 4$^1/_2$ Thle. rauchende Salpetersäure und Zufügen eines gleichen Volums Schwefelsäure. Der Krystallbrei wird durch Absaugen möglichst von der Säure befreit und in kleinen Portionen in einen Aether und Eis enthaltenden Scheidetrichter gebracht, indem man von Zeit zu Zeit das entstandene Wasser abläſst und neues Eis zufügt. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten mittelst einer Wasserluftpumpe etwa 120 Proc. der Weinsäure an Nitroweinsäure. Um dieselbe in Dioxyweinsäure überzuführen wird sie in Aether gelöst, mit etwas rohem Salpetrigäther (d. h. einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol) versetzt und sich selbst überlassen; wird die Lösung nach je ein- oder mehrtägigem Stehen mit Eiswasser geschüttelt und zu der wässerigen Lösung Natriumcarbonat gesetzt, so fällt jedesmal ein Niederschlag des durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichneten sogenannten carboxytartrons. Natrons aus. Bisweilen beginnt die Nitroweinsäure beim Aufbewahren sich spontan zu zersetzen unter Entwicklung rother Dämpfe; solche Säure giebt, mit wenig Wasser oder Alkohol übergossen, nach einigen Tagen bei Zusatz von Soda zur verdünnten wässerigen Lösung reichliche Fällungen von *dioxyweins. Natron*. Das so erhaltene Natronsalz erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus Brenzcatechin durch

(1) Ann. Chem. **221**, 230.

salpetrige Säure erhaltenen sogenannten *carboxytartrons. Natron.* Es entsprach der von Gruber aufgestellten Formel $C_4H_2Na_2O_7 . 3 H_2O$ oder auch $C_4H_2Na_2O_7 . 3^1/_2 H_2O$. Die Entscheidung hierüber, sowie ob die Formel vielleicht richtiger $C_4Na_2O_6 . 4 H_2O$ resp. $C_4Na_2O_6 . 4^1/_2 H_2O$ zu schreiben ist, ist eine sehr schwierige, da das Salz bei Temperaturen von 85 bis 90° sein Wasser erst bei Monate langen Trocknen abgiebt, in höherer Temperatur aber Kohlensäure verliert. Indem bezüglich der einzelnen Versuche, welche sich auszüglich nicht wiedergeben lassen, auf das Original verwiesen wird, sei hier nur angeführt, was Kekulé als das Wahrscheinlichste bezeichnet: „Das carboxytartrons. Natron verliert zunächst nur Wasser; dann aber, und ehe noch alles Wasser ausgetrieben ist, Kohlensäure. Dabei bildet ein Theil des Salzes unter Austritt von Kohlensäure tartrons. Natron; ein anderer aber ohne Abscheidung von Kohlensäure einen (zerfliefslichen) Körper, der bei Einwirkung von Wasser tartrons. Natron und Kohlensäure liefert.“ Die Folgerungen, welche Kekulé aus Seinen Resultaten bezüglich der Formel des Benzols zieht, sind schon bei diesem (S. 532) erwähnt.

Ad. Müller (1) hat gefunden, dafs die *Dioxyweinsäure* (Carboxytartronsäure) (2) entsprechend ihrer Formel COOH-CO-CO-COOH mit *Hydroxylamin* reagirt unter Bildung von *Diisonitrosobernsteinsäure* COOH-C(NOH)-C(NOH)-COOH. Zur Darstellung des *Silbersalzes* derselben wurde dioxyweins. Natron mit einer wässerigen Lösung von salpeters. Hydroxylamin übergossen und öfters umgeschüttelt; aus der nach circa zwei Tagen entstandenen Lösung fiel auf Zusatz von Silbernitrat ein dicker weifser Niederschlag von der Formel $C_4H_2N_2O_6Ag_2$, welcher beim Erhitzen mit Knall explodirt. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit der nahezu äquivalenten Menge Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum wurde die freie Säure in schönen Prismen erhalten, welche bei 128 bis 130° unter Zersetzung schmelzen und, auf dem Platinblech erhitzt, mit

(1) Ber. 1883, 2985. — (2) Vgl. den vorangehenden Artikel.

zischendem Geräusch verpuffen. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit *Kupfersulfat* einen grünlichen, mit Bleiacetat einen käsigen, gelblichweifsen, mit *Silbernitrat* einen weifsen krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine dunkel-rothbraune Färbung. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Eisenvitriol und Natronlauge : unter Erwärmung bildet sich eine klare tief rothe Flüssigkeit. Mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure wurde aufser Ammoniak kein bestimmtes Product erhalten.

Nitrovaleriansäure $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-COOH$ (1) krystallisirt nach A. Fock (2) monosymmetrisch. a : b : c = 1,8346 : 1 : 1,7442. β = 87°28′. Formen : a = ∞P∞ (100), m = ∞P (110), q = P∞(011), c = 0P (001). Kleine glänzende Krystalle, tafelförmig nach a, meist etwas nach der Verticalaxe verlängert. Winkel m : m = 122°46′, q : q = 120°18′, a : c = 87°28′. Vollkommen spaltbar nach a. Durch a keine Axen sichtbar.

K. Haushofer (3) hat die *Methyläthylamidoessigsäure* und folgende Verbindungen derselben krystallographisch untersucht. Die freie Säure $(CH_3, C_2H_5)C(NH_2)-COOH$, von Kleemann dargestellt, bildet kleine trübe Krystalle von monosymmetrischem Habitus mit den Prismen p = ∞P (110) und q = ∞P2 (210) und der schiefen Endfläche c. Winkel p = p (an b) = 78°0′. — *Salzs. Methyläthylamidoessigsäure*, System asymmetrisch. a : b : c = 0,5546 : 1 : 0,3979. α = 99°0′, β = 108°42′, γ = 88°3′. Tafelförmige Krystalle von rhombischem Umrifs, gebildet aus den Flächen b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), p = ∞P′, (110), q = ∞,′P (1$\bar{1}$0), c = 0P (001), o = ′P (1$\bar{1}$1). Winkel b : p = 61°14′, c : p = 69°24′, c : b = 81°10′, p : q = 56°0′, c : o = 33°42′. Die Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Kante bc unter circa 19°. Auf der Fläche b erscheint das Bild einer Axe nahezu central. — *Schwefels. Methyläthylamidoessigsäure*, System rhomboëdrisch. a : c = 1 : 1,7484. Kleine, meist etwas

(1) Bredt, JB. f. 1882, 796. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 590. — (3) Zeitschr. Kryst. **8**, 387 bis 388.

abgerundete Krystalle der Combination c = 0P (0001), r = R = π (10$\bar{1}$1), s = −2R = π (02$\bar{2}$1), letzteres oft fehlend oder sehr klein. Gewöhlich tafelförmig nach c. Winkel r : c = 63°39′. Doppelbrechung negativ. *Methyläthylamidoessigs. Kupfer*, System monosymmetrisch. a : b : c = ? : 1 : 0,5228, β = 83°59′. Dünntafelförmige, zugleich nach der Verticalaxe gestreckte Combinationen von a = ∞P∞ (110), b = ∞P∞ (010), d = P∞ (011). Winkel a : d = 84°40′, b : d = 62°32′. Die Fläche a zeigt eine charakteristische Verticalstreifung. Sehr vollkommen spaltbar nach b. Die Auslöschungsrichtungen liegen auch auf b parallel und normal zur Verticalaxe (daher vielleicht rhombisch?)

A. Gorboff und A. Kefsler (1) erhielten *Dimethylacrylsäure*, indem Sie eine auf etwa 75° erwärmte Lösung von 1 Thl. *Natrium* in 20 Thln. *Isobutylalkohol* (bei niederer Temperatur fängt die Lösung an zu erstarren) allmählich auf gepulvertes Jodoform bis zur bleibenden alkalischen Reaction gossen und das Product der eintretenden energischen Reaction in derselben Weise weiter verarbeiteten, wie es Butlerow (2) mit dem Reactionsproduct von Natriumäthylat auf Jodoform that. Während die Dimethylacrylsäure, deren — bisher nicht bestimmter — *Siedepunkt* bei 195° (uncorr.) lag, der von Butlerow erhaltenen Acrylsäure entspricht, konnte eine Oxysäure, die der von Jenem gleichzeitig aufgefundenen Aethylmilchsäure entsprochen hätte, nicht beobachtet werden.

W. Pawlow (3) sowie E. Schultz (4) haben unabhängig von einander gefunden, dafs die sogenannte *Tetrinsäure* von Demarçay (5) nicht die Formel $(C_4H_4O_2)_3H_2O$, sondern einfach $C_5H_6O_3$ besitzt und aus dem Bromirungsproduct des Methylacetessigäthers ohne Mitwirkung der Alkalien durch

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **29**, 463. — (2) JB. f. 1861, 379. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **29**, 463; Ber. 1883, 486 und 1870 (Ausz.); Compt. rend. **97**, 99; Bull. soc. chim. [2] **40**, 187 (Corresp.), 191 (Corresp.). — (4) Fittig, Ber. 1939. — (5) JB. f. 1876, 569; f. 1877, 692; f. 1879, 624; f. 1880, 803.

bloſses Erhitzen auf 100°, langsam sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen mit Wasser (nach Schultz) entsteht. Pawlow bewies insbesondere durch quantitative Versuche, daſs der *Brommethylacetessigäther* der Hauptsache nach in die Säure $C_5H_6O_3$ *(Acetylacrylsäure)* und Aethylbromid zerfällt ($CH_3-CO-C(CH_3)Br-COOC_2H_5 = CH_3CO-C(=CH_2)-COOH + C_2H_5Br$), Bromwasserstoff und Kohlensäure nur ganz untergeordnet auftreten. Die Zersetzung verläuft auch bei 100° langsam, sie ist im offenen Gefäſs nach 11 Stunden noch nicht vollendet. Die Säure $C_5H_6O_3$ ist nach ihren Eigenschaften mit der „Tetrinsäure" absolut identisch; auf dieselbe Formel stimmt auch die Analyse des *Silbersalzes* $C_5H_5O_3Ag$, sowie die von Demarçay den Salzen Seiner Säure gegebene allgemeine Formel $5\,C_4H_4O_2 . 2\,Me_2O$, denn dies ist $= 4\,C_5H_5O_3Me$. Die entsprechende Veränderung müssen natürlich die Formeln der homologen Säuren erfahren. In der That fand Pawlow die aus dem Aethylacetessigäther dargestellte Säure (sogenannte *Pentinsäure*) nach $C_6H_8O_3$, die „*Heptinsäure*" aus Isobutylacetessigäther nach $C_8H_{12}O_3$ zusammengesetzt. Die Structur dieser Säuren dürfte die von acetylirten Acrylsäuren sein (vgl. obige Bildungsgleichung).

Löst man nach H. B. Hill (1) *Brenzschleimsäure* in 3 Thln. Eisessig und läſst Brom zuflieſsen, so bildet sich unter Erwärmen und Bromwasserstoffentwickelung *Monobrombrenzschleimsäure* $C_5H_3BrO_3$. Die Reaction verläuft jedoch nicht ganz glatt, es entwickelt sich Kohlensäure und zur Erzielung der höchsten Ausbeute bedarf es daher bedeutend mehr als eines Moleküls Brom. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure wird aus heiſser wässeriger Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 183 bis 184° erhalten und ist ohne Zweifel identisch mit den bei 180° schmelzenden Säuren von Tönnies (2) sowie Schiff und Tassinari (3). Vertheilt man die Säure in 30 Thln. Wasser und leitet 2 Mol. Brom in Dampfform vermittelst eines langsamen Luftstromes hindurch, so löst

(1) Ber. 1883, 1130. — (2) JB. f. 1878, 719. — (3) Daselbst, 720.

sie sich bis auf einen unbedeutenden Rest; die Lösung enthält fast nur *Fumarsäure* ($C_5H_3BrO_3 + 2Br_2 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + 5HBr$), daneben kleine Mengen bromhaltiger Säuren. Diese letzteren und zwar *Dibrombernsteinsäure* und *Isodibrombernsteinsäure* werden in gröfserer Menge neben Fumarsäure erhalten, wenn man Brom in Substanz zu einer Mischung von Monobrombrenzschleimsäure und 30 Thln. Wasser langsam unter Kühlung tropfen läfst. Zur Beendigung der Reaction braucht man in diesem Falle weit mehr als 2 Mol. Brom und schliefslich bleibt ein krystallinischer Körper ungelöst, der aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt feine farblose Prismen bildet, welche bei 110 bis 111° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether lösen. Dieser Körper hat die Formel $C_4H_2Br_6O$ und ist daher ein *Dibromfurfurantetrabromid*, entstanden nach der Gleichung: $C_5H_3BrO_3 + 3Br_2 = C_4H_2Br_6O + CO_2 + HBr$. Durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali entsteht *Tetrabromfurfuran* C_4Br_4O, welches aus heifsem Alkohol in schönen langen seidenglänzenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 63°, krystallisirt. Für die *Monobrombrenzschleimsäure* leitet Hill aus der glatten Bildung von Fumarsäure, welche ebenso leicht durch heifse verdünnte Schwefelsäure erfolgt, die Formel C(O, COOH)=CH–CH=CBr ab (O mit CBr durch Klammer verbunden).

E. Hjelt (1) behandelte, in der Absicht ein Homologes des Butyrolactons darzustellen, *Brenzweinsäurechlorid* (welches aus Brenzweinsäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und Abdestilliren des Phosphoroxychlorids als farbloses, bei 190 bis 195° siedendes Oel gewonnen worden war) in ätherischer Lösung mit Eisessig und Natriumamalgam. Die Aetherauszüge werden verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, durch Kaliumcarbonat von etwas Essigsäure befreit und dann wieder mit Aether ausgezogen. Das so in kleiner Menge erhaltene neutrale Oel $C_5H_8O_2$ siedete, durch geglühte Potasche getrocknet, bei 203 bis 205°, besafs Lactongeruch, löste sich leicht in

(1) Ber. 1883, 2624.

Wasser und blieb in einer Kältemischung von Eis und Salz flüssig. Mit Barytwasser gekocht gab es ein gummiartiges *Baryumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ba$.

E. Schulze und E. Bofshard (1) fanden im Saft der *Runkelrübe* das darin von Schulze und Urich (2) vermuthete Glutaminsäureamid oder *Glutamin* $C_5H_{10}N_2O_3$ auf, indem Sie den zuvor mit Bleiessig gefällten frischen Saft mit salpeters. Quecksilberoxyd versetzten, den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzten und das mit Ammoniak versetzte Filtrat auf ein kleines Volumen eindunsteten. Nach einiger Zeit schied sich das Glutamin in Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren feine mattweifse Nadeln darstellten (3). Es löst sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Wasser (in ungefähr 25 Thln. bei 16°), ist unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem verdünntem Weingeist und daraus in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend. Die wässerige Lösung giebt mit Mercurinitrat einen weifsen flockigen Niederschlag, mit Kupferhydroxyd in der Wärme eine lasurblaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten eine krystallinische Kupferverbindung $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu$ abscheidet. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser, sowie durch Kochen mit Säuren wird das Glutamin in Glutaminsäure und Ammoniak gespalten. Erstere schmilzt bei 202 bis 202,5°, ihr charakteristisches Kupfersalz, ein schweres blaues Krystallpulver, hat die Formel $C_5H_7NO_4Cu . 2H_2O$. Auch in den *Kürbiskeimlingen*, in welchen Schulze und Barbieri (4) dasselbe Amid vermuthet hatten, fanden Schulze und Bofshard es nach dem obigen Verfahren, jedoch in sehr geringer Menge. In deutlichen Krystallen wurde dasselbe durch directe fractionirte Fällung des wässerigen Auszugs der Keimlinge mit Mercurinitrat erhalten.

R. Fittig und F. Röder (5) erhielten durch Einwirkung von *Aethylenbromid* (1 Mol.) auf *Natriummalonsäureäther* (1 Mol.)

(1) Ber. 1883, 312. — (2) JB. f. 1877, 945. — (3) Die Ausbeute betrug 0,7 bis 0,9 g pro Liter Saft. — (4) JB. f. 1877, 712 und 928. — (5) Ber. 1883, 372 und 2592.

und Verseifung des hierbei wahrscheinlich gebildeten Bromäthylmalonsäureäthers $CH_2Br-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2$ an Stelle der erwarteten Butyrolactoncarbonsäure eine damit isomere neue Säure $C_5H_6O_4$, die *Vinylmalonsäure* $CH_2=CH-CH(COOH)_2$ in schönen, bei 139° schmelzenden Krystallen. Mit Bromwasserstoff verbindet sich dieselbe leicht und glatt zu einer bei 116° schmelzenden *Bromäthylmalonsäure*, welche ihrerseits beim Kochen mit Wasser ebenso glatt in Bromwasserstoff und die gesuchte einbasische *Butyrolactoncarbonsäure* $CH_2(O)-CH_2-CH(CO)-COOH$ zerfällt. Die Vinylmalonsäure zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wesentlich in Kohlensäure und eine neue Säure $C_4H_6O_2$, welche nicht wohl anders als nach der Formel $CH_2=CH-CH_2-COOH$ constituirt sein kann, aber von der Isocrotonsäure, der diese Formel zugeschrieben wird, vollständig verschieden ist. Sie krystallisirt bei niederer Temperatur, schmilzt constant bei 18 bis 19° und siedet ganz constant bei 180 bis 181°.

E. Duvillier (1) hat Seine (2) Untersuchung über *α-Methylamidocapronsäure* und *α-Aethylamidocapronsäure* ausführlicher mitgetheilt.

A. Lieben und L. Haitinger (3) haben, wie aus Ammonchelidonsäure (4), so auch aus *Komenaminsäure* $C_6H_5NO_4$ durch Erhitzen mit Zinkstaub *Pyridin* erhalten. Die einzige Abweichung in den Eigenschaften desselben von den vorhandenen Angaben wurde in dem Schmelzpunkt des Chloroplatinates 223,5 bis 225,5° gefunden (5), jedoch zeigten denselben Schmelzpunkt auch Präparate andern Ursprungs.

Nach F. Grünling (6) krystallisirt *Glycuronsäureanhydrid* $C_6H_8O_6$ (7) monosymmetrisch. $a : b : c = 1{,}289 : 1 : 1{,}223$. $\beta = 88^{\circ}25'$. Formen $c = 0P\ (001)$, $\omega = +P\ (\bar{1}11)$, $o = -P\ (111)$, $r = +P\infty\ (\bar{1}01)$, $a = \infty P\infty\ (100)$. Dicktafelförmig

(1) Ann. chim. phys. [5] 29, 164. — (2) JB. f. 1880, 815. — (3) Ber. 1883, 1263. — (4) Dieser JB. S. 1102. — (5) Königs (Ber. 1881, 1856, Note (3)) giebt 286° an. — (6) Zeitschr. Kryst. 7, 586. — (7) Spiegel, JB. f. 1882, 1154.

nach c. Winkel o : o = 82°25′, ω : ω = 83°56, o : ω = 62°0′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach ϱ = —P∞ (101) und a. Ebene der optischen Axen senkrecht zu ∞P∞, erste Mittellinie nahezu senkrecht zur Spaltungsfläche (101).

Aus A. Herzfeld's (1) ausführlicher Mittheilung über *Gluconsäuren* verschiedenen Ursprungs ist zu dem früheren Referat (2) nur Folgendes hinzuzufügen. Die Identificirung von Gluconsäure, Dextronsäure und Maltonsäure geschah hauptsächlich durch die Circularpolarisation der freien Säure, für welche sich meistens $[\alpha]_D = 5{,}8^0$ ergab, wie durch das *Calcium-* und *Baryumsalz*. Das *Calciumsalz* krystallisirt aus Weingeist in mikroskopisch feinen Nadeln, welche nach 14 tägigem Trocknen über Chlorcalcium die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca . H_2O$ besitzen. Das *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Ba . 3H_2O$ bildet rhomboïdale Blättchen, welche bei längerem Verweilen (sechs Wochen) über Chlorcalcium $2H_2O$ verlieren. Das *basische Baryumsalz* $C_6H_{10}O_7Ba . H_2O$ wurde aus der mit überschüssigem Baryt versetzten Lösung des neutralen Salzes durch Alkohol als flockiger, beim Auswaschen mit Alkohol körnig werdender Niederschlag ausgefällt. Obiger Wassergehalt ist in dem 14 Tage neben concentrirter Schwefelsäure und festem Kalihydrat getrockneten Salze enthalten. Die Acetylirung der Gluconsäure gelang nicht.

Nach E. Guinochet (3) zeigen die Lösungen der *aconits. Salze* sehr leicht die Erscheinung der Uebersättigung; werden sie alsdann erwärmt, so scheidet sich aus ihnen ein Niederschlag ab, der sich während des Abkühlens wieder löst. Guinochet beschreibt die folgenden aconits. Salze: *primäres aconits. Kalium* $C_6H_5KO_6$ (mikroskopische Prismen, in 9 Thln. Wasser von 17° löslich); *secundäres aconits. Kalium* $C_6H_4K_2O_6 . H_2O$ (gestreifte Prismen, in 2,65 Thln. Wasser von 16° löslich); *tertiäres aconits. Kalium* $C_6H_3K_3O_6 . 2H_2O$ (seidenglänzende Nadeln); *tertiäres aconits. Natrium* $C_6H_3Na_3O_6 . H_2O$; *tertiäres aconits. Lithium* $C_6H_3Li_3O_6 . 2H_2O$; die *Calcium*salze $C_6H_4CaO_6 . H_2O$

(1) Ann. Chem. **220**, 335. — (2) JB. f. 1882, 880. — (3) Compt. rend. 1882, **94**, 455.

(amorphe, gummiartige, sehr leicht lösliche Masse) und $(C_6H_3O_6)_2Ca_3$. $3H_2O$ (krystallisirt aus heifser Lösung in Prismen); das *tertiäre Strontiumaconitat* $C_{12}H_6Sr_3O_{12}$. $3H_2O$; die *Baryumsalze* $C_{12}H_{10}O_{12}Ba$ (krystallinisches Pulver, löst sich in 24 Thln. Wasser von 17°) und $C_{12}H_6O_{12}Ba_3$ (gelatinöser, fast unlöslicher Niederschlag); das *Magnesiumsalz* $C_{12}H_6O_{12}Mg_3$. $3H_2O$ (Octaëder oder Prismen, in 9,6 Thln. Wasser von 17° löslich; das *Kobaltsalz* $C_{12}H_6O_{12}Co_3$. $3H_2O$ (rosenrothes Pulver, in 29 Thln. Wasser von 16° löslich); das *Cadmiumsalz* $C_{12}H_6O_{12}Cd_3$. $6H_2O$ (quadratische, glänzende Prismen); das *Zinksalz* $C_{12}H_6O_{12}Zn_3$. $3H_2O$ und die *Nickelsalze* $C_6H_4NiO_6$. $1/_2 H_2O$ und $C_{12}H_6O_{12}Ni_3$. $6H_2O$.

W. Meyke (1) reinigt *eisenhaltige Citronensäure* durch Lösen in 6 Thln. kaltem Wasser, Zusatz von soviel aufgeschlemmtem Chlorkalk, als sich in der Flüssigkeit löst (etwa 21 Thle. Chlorkalk auf 16 Thle. der Säure), unter beständigem Umrühren und Vermeidung der Erhitzung, schnelles Coliren (wenn nöthig) und Aufkochen, wodurch reiner citrons. Kalk abgeschieden wird. Durch Zersetzung des mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschenen Niederschlages mit der eben erforderlichen Menge Schwefelsäure werden 75 Proc. der Säure eisenfrei gewonnen.

C. Thompson (2) bespricht die Darstellung und die Eigenschaften des *citronens. Lithiums* mit Rücksicht auf dessen therapeutische Anwendung.

D. Klein (3) hat gefunden, dafs *Schleimsäure* und *Zuckersäure* dem Brechweinstein analoge Salze bilden. Eine kochende Lösung von saurem schleims. Natron löst *Antimonoxyd* auf, beim Verdampfen scheidet sich ein amorphes, etwas gelatinöses Salz aus, welches durch Wiederlösung in heifsem Wasser und Abscheidung beim Abkühlen gereinigt wird. Bei 100° getrocknet besitzt dasselbe die Formel $C_4H_4(OH)_3(SbO)(COONa)COOH$ (4).

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 297. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 783. — (3) Compt. rend. **97**, 1437. — (4) Die Formeln sind Ref. unverständlich.

Bei 150° verliert es 1 Mol., bei 185° 1½ Mol. Constitutionswasser. Das Kaliumsalz $C_4H_4(OH)_3(SbO)(COOK)COOH$ (1) wird auf analoge Art mit analogen Eigenschaften erhalten. Siedende Lösungen von sauren schleims. Alkalien oder Ammoniak lösen auch Antimonsäure auf, die entstandenen Lösungen gelatiniren beim Concentriren und Erkalten und zeigen den Charakter von Colloïden. Wird die Lösung von Antimonsäure in schleims. Ammoniak dagegen nur gelinde gegen 50° erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein pulveriges Salz aus. Eine kochende Lösung von *Borsäure* löst viel mehr Schleimsäure auf, als reines Wasser. Die sauren zuckers. Salze lösen ebenfalls Antimonoxyd und Antimonsäure.

Nach M. Conrad und M. Guthzeit (2) wird *Dicarbontetracarbonsäureäther* (3) am sichersten erhalten, indem man Chlormalonsäureäther (19,4 g) mit absolutem Aether (250 ccm) und feingeschnittenem Natrium (berechnete Menge) 20 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt, dann den Aether abgiefst, etwa vorhandenes Natrium entfernt und Wasser zusetzt: der Aether wird dadurch sofort krystallinisch abgeschieden und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein (Ausbeute 50 Proc. der Theorie). Während Dicarbontetracarbonsäureäther durch Alkalien leicht verseift wird, wird er von alkoholisch-wässeriger Salzsäure erst durch längeres Erhitzen auf 190° verseift, dabei aber zugleich in *Fumarsäure* verwandelt [$C(COOH)_2{=}C(COOH)_2 = CH(COOH){=}CH(COOH) + 2\,CO_2$]. Zinkstaub und Salzsäure führen den Aether in alkoholischer Lösung in *Acetylentetracarbonsäureäther* $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ über.

W. Roser (4) hat durch erneuerte Vergleichung der *Isopropylbernsteinsäure* mit *Pimelinsäure* (aus Camphersäure) die Identität beider erkannt. Da die Darstellung der Isopropylbernsteinsäure aus Acetessigäther (die so erhaltene war früher (5) für verschieden von der Pimelinsäure erklärt worden)

(1) Siehe S. 1096 Note (4). — (2) Ber. 1883, 2631. — (3) JB. f. 1882, 830; f. 1880, 888. — (4) Ann. Chem. **220**, 271. — (5) JB. f. 1882, 885.

sowie aus Aethenyltricarbonsäureäther (1) unbefriedigend verläuft, so wurde durch Erwärmen von α-Bromisovaleriansäureäther (2) mit Natriummalonsäureäther zunächst *α-Carbonpimelinsäureäther* dargestellt (3). Die nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2CH\text{-}CHBr\text{-}COOC_2H_5 \\ + \\ CHNa(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + NaBr$$

verlaufende Reaction giebt eine gute Ausbeute (50 g aus 48 g Malonsäureäther). Die neue Verbindung destillirt bei 276 bis 278° ohne merkliche Zersetzung. Sie besitzt einen unangenehm bittern Geschmack. Ihre Verseifung durch Salzsäure erfolgt sehr schwierig und unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure; alkoholische Kalilösung liefert schnell und glatt die Tricarbonsäure. Die vermittelst des Baryumsalzes gereinigte *α-Carbonpimelinsäure* $C_8H_{12}O_6$ ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystyllen ab, welche bei 160° unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Isopropylbernsteinsäure schmelzen. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Chlorbaryum einen voluminösen, kleisterartigen, getrocknet hornartigen Niederschlag des *Baryumsalzes* $(C_8H_9O_6)_2Ba_3$, mit Silbernitrat und Bleiacetat schwere krystallinische Niederschläge, mit Eisenchlorid einen flockigen, hellbraunen, mit Calciumchlorid, Quecksilberchlorid, Magnesiumsulfat und Kupfersulfat keinen Niederschlag. Die durch Erhitzen der freien Säure über ihren Schmelzpunkt erhaltene *Isopropylbernsteinsäure* $(CH_3)_2CH\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2(COOH)$ war in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirte aus Wasser in Krusten kugeliger Aggregate, schmolz bei 114° und destillirte bei 245 bis 250° nach vorheriger Wasserabspaltung als Anhydrid. Die Lösung des Ammonsalzes gab mit Salzen anderer Metalle die von Kachler (4) angegebenen Reactionen der Pimelinsäure.

(1) Waltz, JB. f. 1882, 884. — (2) Nach Hell's Methode (JB. f. 1881, 657) erhalten. — (3) Als β-Carbonpimelinsäureäther wäre der von Waltz erhaltene Isopropyläthenyltricarbonsäureäther zu bezeichnen. — (4) JB. f. 1873, 611.

100 Thle. Wasser lösten bei 13° 0,2998 Thle. pimelins. und 0,2907 g *isopropylbernsteins. Calcium.* Durch Erhitzen von pimelins. Ammoniak im Ammoniakstrom und Destilliren des Reactionsproductes wird *Pimelinimid* als krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich und krystallisirt aus einem Gemisch der letzteren in kleinen Nadeln, aus Wasser, worin es weniger löslich ist, in grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 60°. — Ein Versuch, durch Oxydation von Pimelinsäure mit Kaliumpermanganat Terebinsäure zu erhalten, schlug fehl: die Säure wurde theils ganz zerstört, theils nicht angegriffen.

E. Hjelt (1) hat ebenfalls (2) die Identität von *Isopropylbernsteinsäure* (synthetisch nach Waltz (3) dargestellt) mit *Pimelinsäure* aus Camphersäure erkannt. Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium fällt das *wasserfreie Calciumsalz* $C_7H_{10}O_4Ca$ aus. Das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich und trocknet zu einer weichen schaumigen Masse ein. Besonders sichergestellt wurde die Identität durch die von Wiik ausgeführte Vergleichung der näher beschriebenen Form und optischen Eigenschaften ihrer Krystalle mit den Beschreibungen von Ditscheiner und Zepharovich (4). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu dem von Roser (2) erhaltenen Resultat.

A. Bauer (5) hat die amorphe Säure untersucht, welche Er und Schuler (6) bei der Darstellung von *Pimelinsäure* aus Isoamylendicyanid (7) als Nebenproduct erhielten. Nachdem die Pimelinsäure durch Aufkochen der ammoniakalischen Lösung mit Chlornatrium, Filtriren und weiteres Concentriren des Filtrats gröfstentheils entfernt war, wurde angesäuert und die neue

(1) Ber. 1883, 2621. — (2) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (3) JB. f. 1882, 884. — (4) Rammelsberg, Handb. der kryst. Chem. **2**, 331. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 833; Monatsh. Chem. **4**, 345. — (6) JB. f. 1877, 722. — (7) Die Ausbeute an Pimelinsäure beträgt übrigens nur 1/2 Proc. des Amylens; auch die aus Camphersäure ist ganz unbefriedigend.

Säure in Aether aufgenommen. Diesselbe ist glasartig amorph und mit der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ isomer. Ihr *Calciumsalz* $C_7H_{10}O_4Ca$ wird durch Abdampfen seiner Lösung zur Trockne als lockeres gelbliches Pulver erhalten, welches erst bei 200° wasserfrei wird. Es ist leichter löslich als das der Pimelinsäure: 100 Thle. bei 20° gesättigter Lösung enthielten 4,5 Thle., dagegen 100 Thle. bei 20° gesättigter Lösung von pimelins. Kalk 0,401 (synthetisch) bis 0,465 (aus Camphersäure). Die Reactionen der neuen Säure sind fast dieselben wie die der krystallisirten. Charakteristisch ist das Verhalten des Ammonsalzes gegen Kupfersulfat : es entsteht selbst in concentrirten Lösungen weder in der Kälte, noch beim Kochen, noch bei längerem Stehen eine Fällung. — Durch successive Behandlung von Pimelinsäure mit Brom und Silberoxyd wurde eine weiſse krystallinische Säure $C_7H_{10}O_5$ gewonnen.

W. Roser (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Terebinsäure* auch an dem unten angegebenen Orte ausführlich mitgetheilt. Zur Ergänzung des früheren Referates diene das Folgende. *α-Chlorterebinsäure* zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam, dagegen bei 4stündigem Kochen mit Calciumcarbonat vollständig unter Abspaltung von Salzsäure. Beim Kochen derselben mit kohlens. Alkalien entsteht *Oxyterebinsäure* $C_7H_{10}O_5$, welche beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als ein langsam krystallisirender Syrup zurückbleibt. Sie schmilzt zwischen 100 und 120°. Aus der mit Calciumcarbonat neutralisirten Lösung wird durch Alkohol das *Calciumsalz* $(C_7H_9O_5)_6Ca$ in mikroskopischen Tafeln gefällt. Mit Silbernitrat wurde daraus das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende *Silbersalz* $C_7H_9O_5Ag$ erhalten. Von Phosphorchlorid wird α-Chlorterebinsäure bei 100° nicht angegriffen, bei 130 bis 140° dagegen in *Chlorterebilensäure* $C_7H_7ClO_4$ (= $(CH_3)_2C(\overline{O, -C(COOH)=CCl-CO}$?) übergeführt. Dieselbe bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 200 bis 203°. Sie wird durch an-

(1) Ann. Chem. **220**, 254. — (2) JB. f. 1882, 884.

dauerndes Kochen mit Wasser und selbst mit Silberoxyd nicht verändert. Das *Calciumsalz* $(C_7H_6ClO_4)_2Ca \cdot 2\,H_2O$ krystallisirt aus Wasser in hellen Tafeln oder Prismen, welche bei 170° entwässert werden. Das *Silbersalz* $C_7H_6ClO_4Ag$ wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt und krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Aus Terebilensäure konnte dieselbe Säure durch Phosphorchlorid oder eine anologe durch Phosphorbromid nicht erhalten werden.

A. Lieben und L. Haitinger (1) machten eine vorläufige Mittheilung über die *Chelidonsäure.* Die von Lerch beschriebenen neutralen dreibasischen Salze (basische Salze Lietzenmayer's) gehören nicht mehr der Chelidonsäure an, sondern einer neuen Säure, welche die Elemente von H_2O mehr enthält und aus der Chelidonsäure entsteht, wenn man sie mit Alkalien oder Erdalkalien bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt. Säuert man dann mit Essigsäure an, so giebt die saure gelbe Lösung gelbe Niederschläge mit Blei- und Silbersalzen (ersterer ist $C_7H_2O_7Pb_2 \cdot H_2O$), eine gelbrothe Färbung mit Eisenchlorid; säuert man mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so wird eine von Chelidonsäure verschiedene, aber sehr leicht in diese übergehende Säure erhalten. Durch *Kochen* mit Alkalien oder alkalischen Erden zerfällt die Chelidonsäure glatt in Oxalsäure und Aceton ($C_7H_4O_6 + 3\,H_2O = 2\,C_2H_2O_4 + C_3H_6O$), woraus die Constitutionsformel

$$\begin{array}{c}COOH\text{-}C\text{—}O\text{—}C\text{-}COOH\\ \Vert \qquad\quad \Vert \\ CH\text{-}CO\text{-}CH\end{array}$$

gefolgert wird. Durch Zink und Essigsäure wird die Chelidonsäure zu einer krystallinischen Säure $C_7H_{10}O_5$ reducirt, welche bei 140° schmilzt und gut krystallirende Salze bildet. *Ammonchelidonsäure,* d. h. die von Lietzenmayer (2) durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure erhaltene Verbindung $C_7H_7NO_6$, wird durch

(1) Ber. 1883, 1259; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 707, 827; Monatsh. Chem. **4**, 273, 339. — (2) Dissertation, Erlangen 1878. Im JB. findet sich kein Referat.

Kochen mit Alkalien oder Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht merklich angegriffen, durch Erhitzen mit Wasser auf 195°, sowie durch Erhitzen im trockenen Zustande in Kohlensäure und *Oxypyridin* C_5H_5NO gespalten ($C_7H_7NO_6 = 2CO_2 + H_2O + C_5H_5NO$) und kann daher als *Oxypyridindicarbonsäure* aufgefaſst werden. Das Oxypyridin wird als solches charakterisirt durch seine Reduction zu *Pyridin* beim Destilliren mit Zinkstaub; es ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt neutral, giebt aber doch ein Chlorid und Chloroplatinat. Ebenso wird Pyridin erhalten durch directes Erhitzen von Ammonchelidonsäure mit Zinkstaub. Durch Behandlung von Ammonchelidonsäure mit Brom und Wasser wird eine krystallinische Säure $C_7H_7Br_2NO_7$ gewonnen, welche mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung giebt. Sie zerfällt beim Erhitzen analog der Ammonpyridinsäure gemäſs der Gleichung $C_7H_7Br_2NO_7 = 2CO_2 + 2H_2O + C_5H_3Br_2NO$. Das *Dibromoxypyridin* $C_5H_3Br_2NO$ kann auch direct aus Oxypyridin durch Brom und Wasser erhalten werden. Es ist krystallinisch, in Wasser sehr schwer, in verdünnten Säuren nicht löslich, leicht löslich in Alkalien; in concentrirter Salzsäure löst es sich und giebt dann mit Platinchlorid das schön krystallisirende Chloroplatinat $(C_5H_3Br_2NO . HCl)_2 . PtCl_4$. Ein bei 192° schmelzender *Methyläther* wurde ohne Schwierigkeit durch fünfstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Kali, Methylalkohol und etwas überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten. Auch in den übrigen Verbindungen stimmt dieses Dibromoxypyridin vollkommen mit dem von A. W. Hofmann (1) aus Piperidin gewonnenen überein.

H. Ost (2) hat Seine (3) Untersuchung der *Mekonsäure* fortgesetzt. Zunächst werden die bei der Untersuchung der *Pyromekazonsäure* (4) erhaltenen Resultate ausführlicher dargelegt. Ost betrachtet das *Pyromekazon* als eine dem Chinon analoge Verbindung $C_5H_3NO(O_2)$, die Pyromekazonsäure als das zugehörige Hydrochinon $C_5H_3NO(OH)_2$. Ebenso deren

(1) JB. f. 1879, 406. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 257. — (3) JB. f. 1879, 646; f. 1881, 755. — (4) JB. f. 1881, 756.

Nitroderivate. Die von Reibstein (1) durch Erhitzen von Oxykomensäure mit Ammoniak auf 150° erhaltene *Oxykomenaminsäure* $C_5H_2NO(OH)_2COOH$ steht zur Pyromekazonsäure in dem schon früher vermutheten nahen Zusammenhang, sie ist carboxylirte Pyromekazonsäure; letztere findet sich auch in beträchtlicher Menge in den salzsauren Mutterlaugen von der Darstellung der Oxykomenaminsäure und kann daraus durch Eindampfen und Zusatz von essigs. Ammon gewonnen werden. Oxykomenaminsäure bildet sich auch neben viel Oxalsäure direct aus Komenaminsäure durch Eintragen von Kaliumpermanganat in deren schwefels. Lösung. Die schon von Reibstein beschriebenen Reactionen der Oxykomenaminsäure gegen Eisenchlorid (blaue Färbung) und Chlorbaryum und Ammoniak (weifsen, an der Luft schnell blau werdenden Niederschlag) giebt auch die Pyromekazonsäure. In Wasser suspendirte Oxykomenaminsäure wird durch zugetropftes Brom (1 bis 2 Mol.) gelöst; nach einiger Zeit krystallisirt aus der Lösung *Bromoxykomenaminsäure* $C_5HBrNO(OH)_2COOH \cdot 2H_2O$. Dieselbe Säure entsteht in viel geringerer Menge, neben viel Oxalsäure, durch Behandlung von Komenaminsäure mit Brom. Aus heifsem Wasser krystallisirt sie in haarfeinen Nadeln. Sie scheidet selbst in sehr verdünnter Lösung aus Silbernitrat sofort Silber aus. Eisenchlorid giebt eine tiefblaue, bei weiterem Zusatz grüne, dann gelbrothe Färbung, ammoniakalische Chlorbaryumlösung einen farblosen, bei Luftzutritt rasch blaugrün werdenden Niederschlag, neutrale Chlorbaryumlösung dagegen einen farblos bleibenden Niederschlag, der aus viel heifsem Wasser in Wärzchen krystallisirt. Durch Salpetersäure (1 Thl.) wird in Aether suspendirte Oxykomenaminsäure (1 Thl.) in ein dem Pyromekazon entsprechendes Oxydationsproduct, die *„Azoncarbonsäure“* $C_5H_2NO(O_2)COOH$ verwandelt. Diese scheidet sich als röthliches Pulver ab und wird durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser oder Eisessig in orangerothen Tafeln gewonnen, die $2H_2O$ enthalten und dasselbe bei 100° schnell abgeben. Sie löst sich leicht

(1) JB. f. 1881, 725.

in Wasser und warmem Alkohol, nicht in Aether und färbt die Epidermis ähnlich wie Pyromekazon. Wie letzteres giebt sie mit Eisenchlorid eine farblose, bei Zusatz von schwefliger Säure sofort sich bläuende Mischung. Aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet schweflige Säure alsbald krystallinische Oxykomenaminsäure aus, auch findet die Reduction (wie bei Nitropyromekazon) partiell schon durch bloſses Wasser statt, wobei jedoch die Substanz gröſstentheils verharzt. Die *Komenaminsäure* ist nach Vorstehendem als $C_5H_3NO(OH)COOH$ aufzufassen; sie ist im Vergleich mit den verwandten Verbindungen sehr beständig. Mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung giebt sie einen Niederschlag des *basischen Baryumsalzes* $C_5H_3NO\langle{}^{O}_{COO}\rangle Ba$, welcher in kleiner Menge auch durch Baryumcarbonat entsteht. Durch Erhitzen von Komenaminsäureäther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht neben einer flüssigen, unbeständigen Acetylverbindung ein fester, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirender Körper $C_8H_7NO_3$ (= Komenaminsäureäther minus Wasser), welcher bei 261° schmilzt und in Wasser fast unlöslich ist. *Pyrokomenaminsäure* $C_5H_4NO(OH) . H_2O$ entsteht aus Komenaminsäure durch dreitägiges Erhitzen mit rauchender, wässeriger, oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 270°, langsamer durch rauchende Brom- oder Chlorwasserstoffsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Sie krystallisirt aus Wasser in starken farblosen Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und heiſsem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, zersetzt sich über 250° ohne zu schmelzen und giebt mit Eisenchlorid intensive violette Färbung. Sie reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkalien (ohne Bildung krystallisirbarer Salze) und in Säuren. Das *bromwasserstoffs. Salz* $C_5H_5NO_2 . HBr$ krystallisirt in leicht löslichen Prismen.—Zu den chinonartigen Verbindungen gehört auch die früher (1) beschriebene *Nitrosopyro-*

(1) JB. f. 1879, 649. Die daselbst unter dem Namen *Nitrosodipyromekonsäure* beschriebene Doppelverbindung verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine isomere Verbindung, welche aus heiſsem Wasser in haar-

mekonsäure $C_5H_3(NO)O_3$, deren Neigung, Wasserstoff zu binden, so grofs ist, dafs sie ebenfalls Wasser zu zersetzen vermag (unter Bildung des „Hydrochinons", der Oxypyromekazonsäure $C_5H_5NO_4$). — Alle vorstehend erwähnten stickstoffhaltigen Derivate der Pyromekonsäure und Komensäure kann man als Substitutionsproducte eines hypothetischen Körpers C_5H_5NO, des *Pyridons* (1) ansehen, zu dem sie in ganz ähnlicher Beziehung stehen, wie die Abkömmlinge des Benzols zu diesem. Versuche, durch Erhitzen von Pyromekazonsäure mit Zinkstaub oder von Komenaminsäure mit Zinkstaub und Aetzkalk zum Pyridin zu gelangen waren erfolglos (2), dagegen führte die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Komenaminsäure zum Ziele. — *Komenaminsäure* zersetzt 3 Mol. Phosphorchlorid, wenn sie mit demselben unter Zusatz von Phosphoroxychlorid am Rückflufskühler erhitzt wird. Wird das Product nach der Entfernung des Phosphoroxychlorids in Wasser eingetragen, so scheidet sich ein amorpher, viel Chlor und Phosphorsäure enthaltender Körper aus, welcher beim Erwärmen mit Wasser Komenaminsäure liefert. Zinn und Salzsäure reduciren ihn zu $C_6H_7NO_2$ (*Aldehyd* der *Dihydrooxypyridincarbonsäure* $C_5H_5N(OH)COH$?), welches aus der entzinnten und eingedampften Lösung als Phosphat in kleinen Warzen krystallisirt und daraus durch Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in schön ausgebildeten, kurzen durchsichtigen wasserfreien Prismen, oder in längeren, an der Luft verwitternden Säulen mit 1 Mol. H_2O. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, giebt die Eisenreaction der Komenaminsäure, reducirt äufserst leicht ammoniakalische Silberlösung, besitzt schwach saure Eigenschaften, läfst sich aber mit Salzsäure und Alkohol nicht ätherificiren. Die Ueberführung in eine Säure gelang nicht. Wird

feinen farblosen Nädelchen krystallisirt und 2 H_2O enthält, die bei 100° entweichen. Sie giebt mit Eisenchlorid eine intensive schmutzige Färbung und scheidet aus Silberlösung sofort Silber ab. In Pyromekonsäure läfst sich die Verbindung nicht mehr verwandeln. — (1) Oxypyridin? *H. S.* — (2) Vgl. Lieben und Haitinger, dieser JB. S. 1094.

Komenaminsäure mit 5 Mol. Phosphorchlorid und circa 5 Mol. Phosphoroxychlorid einige Stunden am Rückflufskühler gekocht, das Product nach dem Aufhören der Gasentwicklung dann noch 4 Stunden in Glasröhren auf 250° erhitzt, so entstehen gleichzeitig nach Reactionen, die grofse Aehnlichkeit mit der Bildung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril haben, *Penta-* und *Hexachlorpicolin:*

1) $C_5H_3NO(OH)COOH + 4 PCl_5 = C_5H_2Cl_2N\text{-}CCl_3 + 4 POCl_3 + 3 HCl.$

2) $C_5H_3NO(OH)COOH + 5 PCl_5 = C_5HCl_3N\text{-}CCl_3 + 4 POCl_3 + PCl_3 + 4 HCl.$

Man entfernt die Phosphorverbindungen durch Destillation und trägt den Rückstand in Wasser ein. Das abgeschiedene schwere Oel wird zur Entfernung von Säurechloriden mit heifsem Wasser gewaschen (dasselbe nimmt eine Monochloroxypyridincarbonsäure $C_5H_2ClN(OH)COOH$ und eine Säure $C_6H_6ClNO_4$ auf), dann mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Gemisch der destillirten Chloride gewinnt man das *Hexachlorpicolin* durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, leicht löslich in heifsem Alkohol, aus dem es schnell in Blättern, langsam in grofsen farblosen, schiefwinkeligen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 60°. Es riecht schwach, nicht pyridinartig. Das letzte Wasserstoffatom des Hexachlorpicolins läfst sich unterhalb 300° mittelst Chlorphosphor nicht durch Chlor ersetzen. *Pentachlorpicolin* wird durch Kochen mit Wasser langsam in *Dichlorpyridincarbonsäure* übergeführt. Zu den weiteren Versuchen diente ein Gemisch des Penta- und Hexachlorpicolins. *Monochlor-α-Picolin* C_6H_6ClN wird durch Erhitzen der Chloride mit dem Doppelten der berechneten Menge Eisessig-Jodwasserstoff auf 200 bis 220° erhalten. Es siedet bei 164 bis 165° (uncorr.), ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, hat das spec. Gewicht 1,146 bei 20° und erstarrt abgekühlt zu grofsen farblosen, bei 21° schmelzenden Prismen. Es riecht intensiv pyridinartig, löst sich schwer in Wasser, nicht in Kalilauge, leicht in Alkohol und Aether und reagirt stark alkalisch. Das *salzs. Salz* $C_6H_6ClN . HCl$ krystallisirt in schiefwinkeligen, luftbeständigen Prismen, es giebt beim Erwärmen mit Wasser Chlorpicolin ab. Trocken auf 100°

erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Das *Platindoppelsalz* $(C_6H_6ClN . HCl)_2PtCl_4$ bildet in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter lösliche Nadeln und Prismen. *Chlorjodpicolin* C_6H_5ClJN wird durch Digeriren von Chlorpicolin mit Jod und Natronlauge erhalten. Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und daraus in farblosen (rhombischen?) Prismen vom Schmelzpunkt 111° krystallisirend; das salzs. Salz ist in Wasser schwer löslich, das Platindoppelsalz krystallisirt in Blättchen. Das Monochlorpicolin wird von stärkster Jodwasserstoffsäure bei 250° nicht verändert, bei 270° zwar entchlort, aber gleichzeitig zum Theil in eine wasserstoffreichere, stark pyridinartig riechende Base (*Methylpiperidin* $C_6H_{13}N$?) übergeführt, zum gröfsten Theil unter Ammoniakabspaltung zersetzt. — *Chlorpicolinsäuren.* Viel leichter als durch Kochen mit Wasser wird Pentachlorpicolin (10 g) durch einstündiges Kochen mit (20 ccm) 80 procentiger Schwefelsäure in *Dichlorpicolinsäure* verwandelt, welche bei längerem Kochen mehr und mehr in Monochloroxypicolinsäure übergeht $[C_5H_2Cl_2N(CCl_3) + 2H_2O = C_5H_2Cl_2N(COOH) + 3HCl]$, Hexachlorpicolin giebt bei gleicher Behandlung *Dichloroxypicolinsäure* $[C_5HCl_3N(CCl_3) + 3H_2O = C_5HCl_2N(OH, COOH) + 4HCl]$. Das durch Wasser abgeschiedene Säuregemisch wird getrocknet und mit Chloroform ausgekocht, welches nur die Dichlorpicolinsäure löst; den Rückstand kocht man mit Calciumcarbonat, wobei sich das Calciumsalz der Dichloroxysäure ausscheidet, das der Monochloroxysäure in Lösung geht. Die *Dichlorpicolinsäure* krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, welches sie beim Erhitzen über 100° verliert. Sie schmilzt bei 180°, verflüchtigt sich aber schon bei 100°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und heifsem Chloroform, wenig in Aether. Mit verdünnten Säuren verbindet sie sich nicht. Das *Natriumsalz* $C_6H_2Cl_2NO_2Na$ krystallisirt in trapezförmigen Blättchen und Spiefsen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Natronlauge. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2Cl_2NO_2K$ bildet stumpfwinkelige Dreiecke oder Trapeze, häufig Zwillinge, das *Ammoniumsalz* rechtwinkelige Tafeln. *Baryum-* und *Calciumsalz* sind in Wasser

säure $C_5H_2Cl(OH)NCOOH . H_2O$ ist schwerer zu reinigen als die Dichloroxysäure. Sie schmilzt bei etwa 257° unter Zersetzung, krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln, ist in Wasser bedeutend leichter löslich als die Dichloroxysäure und giebt dieselbe Eisenreaction. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3ClNO_3)_2Ca . 4 H_2O$ krystallirt aus heifsem Wasser in rhombischen (fast rechtwinkeligen) harten Tafeln. *β-Oxypicolinsäure* $C_5H_3(OH)NCOOH . H_2O$ entsteht aus der vorigen Säure durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 200°. Sie schmilzt bei 250°, krystallisirt schwieriger als die α-Säure (in rechtwinkeligen, glänzenden Blättchen), löst sich leichter in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und giebt eine schwächere Eisenreaction. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4NCO_3)_2Ba . 2 H_2O$ bildet kleine Tafeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das Salz der isomeren Säure. Die β-Säure verbindet sich mit Säuren leichter als die isomere; das *salzs. Salz* krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in dicken Prismen, welche erst nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Wasser zersetzt werden. — Komensäure wirkt beim Kochen am Rückflufskühler mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 4 Mol. des letzteren ein; das entstandene Chlorid giebt mit Wasser eine bei 217° schmelzende Säure $C_6H_2Cl_2O_4$. Bei 280 bis 290° dagegen entstehen neben anderen öligen Producten *Hexachloräthan* und *Perchlormekylen* C_5Cl_8, welches aus den mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Oelen bei längerem Stehen in der Winterkälte krystallisirt ($2 C_5H_2O_2(OH)COOH + 15 PCl_5 = 2 C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 10 POCl_3 + 5 PCl_3 + 8 HCl$). Es krystallisirt aus Alkohol in schiefwinkeligen Prismen vom Schmelzpunkt 39°, ist leicht löslich in Alkohol, nicht in Wasser, riecht nach Campher und zersetzt sich bei etwa 270° unter Entwicklung von Chlor.

M. Ceresole (1) hat die *Diäthylacetessigsäure* dargestellt und diese Säure viel beständiger als ihre niederen Homologen gefunden. Der Diäthylacetessigäther wird schwieriger verseift als seine Homologen, nach mehrwöchentlichem Stehen mit dem

(1) Ber. 1883, 830.

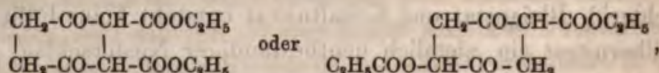
Doppelten der berechneten Menge 10 procentiger Kalilauge waren nur 35 Proc. verseift. Die nach früher angewendeter Methode abgeschiedene freie Diäthylacetessigsäure ist eine farblose, dickliche, stark sauer reagirende und schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlich säuerlichem Geruch. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, so daſs nicht zu verdünnte Lösungen ihrer Salze beim Ansäuern milchig getrübt werden (wesentlicher Unterschied von Dimethylacetessigsäure). In der Kälte zersetzt sie sich sehr langsam, schneller beim Erwärmen in *Diäthylaceton* $CH_3-CO-CH(C_2H_5)_2$ vom Siedepunkt 135 bis 137° (1) und Kohlensäure und zwar setzt sich die einmal eingeleitete Zersetzung von selbst fort. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung. *Diäthylacetessigs. Baryum* $(C_8H_{13}O_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in wohlausgebildeten, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen von ausgezeichneter Spaltbarkeit. Eine Ausscheidung von Baryumcarbonat findet hierbei nicht statt, sondern erst beim Kochen. Einige Wochen aufbewahrt löst sich das Salz, welches das erste krystallisirte Salz einer Acetessigsäure ist, in Wasser nicht mehr klar, hat also eine partielle Zersetzung erlitten. Auf Wasser rotirt es lebhaft, indem es sich allmählich löst, in Alkohol ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune Trübung, welche durch Alkohol ohne Farbenänderung gelöst wird; mit Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Kobaltnitrat entsteht keine Fällung, mit Silbernitrat ein ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen löst: die Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Natriumsulfat wurde *diäthylacetessigs. Natrium* als weiſse, mikrokrystallinische Masse, die bald in Natriumcarbonat übergeht und auf Wasser ebenfalls lebhaft rotirt, erhalten.

Terpenylsäureäthyläther $C_8H_{11}(C_2H_5)O_4$ krystallisirt nach A. Fock (2) monosymmetrisch. a : b : c = 1,0512 : 1 : 0,3805. $\beta = 50^\circ 58'$. Beobachtete Formen m = ∞P (110), q = P∞(011),

(1) Frankland und Duppa, JB. f. 1865, 306. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 590.

b = ∞ P ∞ (010). Grofse wohlausgebildete, etwas trübe Krystalle. Winkel m : m = 78°28′, q : q = 32°56′, q : m = 49°41′. Vollkommen spaltbar nach b. Schwingungsrichtung auf b circa 12°50′ gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

Wie schon im vorigen Jahresbericht erwähnt wurde (1), bestätigte C. Duisberg (2) die Identität Seines *Oxytetrolsäureäthers* mit dem *Succinylbernsteinsäureäther*, Seiner *Oxytetrolsäure* mit der *Chinonhydrodicarbonsäure* Herrmann's (3). Bei der Darstellung des Succinylbernsteinsäureäthers wurde beobachtet, dafs das Natrium auf reinen Bernsteinsäureäther weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° einwirkte; erst auf Zusatz einiger Tropfen Aethylalkohol trat eine stürmische Reaction ein, die erst nach 4 bis 5 Wochen ziemlich beendet war. Duisberg meint daher, dafs erst das entstandene Natriumäthylat, nach Analogie seiner Einwirkung auf Essigäther, auf den Bernsteinsäureäther reagirt gemäfs der Gleichung $2\,C_8H_{14}O_4 + 2\,C_2H_5ONa = C_{12}H_{14}O_6Na_2 + 4\,C_2H_5OH$, womit die von Volhard (4) beobachtete Bildung des Succinylbernsteinsäureäthers durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäureäther in Einklang stehe. Durch Discussion der Bildung des Succinylbernsteinsäureäthers aus dem Acetessigäther gelangt Er für den ersteren zu den Formeln:

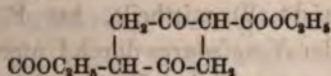


zwischen denen sich vorläufig nicht entscheiden lasse. — Die Bemerkungen von Conrad (5) bezüglich der *Kupferbromacetessigäther* weist Duisberg (6) in einer weiteren Mittheilung durch den Hinweis auf die Chronologie Seiner früheren Publicationen zurück und bemerkt, dafs die Kupferverbindungen der gebromten Acetessigäther, sowie auch des Acetessigäthers selbst am leichtesten

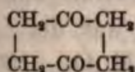
(1) JB. f. 1882, 844, Anm. (1). — (2) Ber. 1883, 133. — (3) JB. f. 1882, 893. — (4) Verhandl. der phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg, N. F. **16**, 66. — (5) JB. f. 1882, 845. — (6) Ber. 1883, 295.

und schönsten durch Zusatz von überschüssiger wässeriger Kupferacetatlösung zu einer alkoholischen Lösung des betreffenden Aethers erhalten werden. Ob ein Kupferpentabromacetessigäther existirt, ist noch zweifelhaft. In derselben Mittheilung hält Duisberg Seine Angaben über das Verhalten des Acetessigäthers gegen Brom gegenüber denen von Lippmann (1) aufrecht (2), indem Er auf die Widersprüche in den letzteren hinweist.

F. Herrmann (3) hält von den von Duisberg (im vorigen Artikel) aufgestellten Constitutionsformeln die Formel:

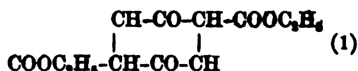


für den richtigeren Ausdruck des *Succinylbernsteinsäureäthers*, welcher demgemäfs nicht mehr als einfaches Derivat der Bernsteinsäure erscheine (wie ja auch bei der Verseifung eine Rückbildung von Bernsteinsäure nicht stattfindet) und nunmehr mit dem Namen *Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthyläther* zu belegen sei, der seine nahe Beziehung zum *Chinontetrahydrür*

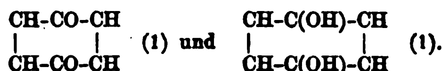


zum Ausdruck bringe. Durch unvollkommene Verseifung entsteht zunächst der *Chinontetrahydrürdicarbonsäuremonäthyläther* und aus diesem durch Abspaltung von Kohlensäure *Chinontetrahydrürmonocarbonsäureäthyläther* (früher Succinylpropionsäureäther). Der aus dem Succinylbernsteinsäureäther durch Entfernung zweier Wasserstoffatome entstehende Chinonhydrodicarbonsäurediäthyläther sei nun *Chinondihydrürdicarbonsäurediäthyläther* zu nennen und mit Rücksicht auf seine Fähigkeit, zwei Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen:

(1) JB. f. 1882, 845. — (2) Duisberg sagt jedoch jetzt, dafs Er stets schon beim Zutröpfeln des Broms zu der ätherischen, mit Eis gekühlten Lösung des Acetessigäthers „grofse Mengen" von Bromwasserstoff habe entweichen sehen, während früher (JB. f. 1882, 841) hierbei „nur geringe" Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wurde. — (3) Ber. 1883, 1411.



zu formuliren, wodurch zugleich die Unfähigkeit der freien Säure zur Bildung eines Anhydrids, welche bei Annahme der Orthostellung der Carboxyle unerklärt beibe, ihre Erklärung finde. Weiterhin ergeben sich hieraus für das *Chinon* und *Hydrochinon* die Constitutionsformeln:



Wie E. Schmidt (2) mittheilt, hat F. Bergmann (3) die *Identität* folgender *Nonylsäuren* durch Untersuchung der freien Säuren, ihrer Baryum-, Zink-, Kupfersalze, Aethyläther und Amide erkannt : 1) aus Normaloctylalkohol des Heracleumöls, 2) aus Oelsäure durch Oxydation, 3) aus Methylnonylketon durch Oxydation, 4) aus dem Destillat der Blätter von Pelargonium roseum, 5) aus dem Fuselöl der Rübenmelasse, 6) aus Undecylensäure (4).

A. Bauer (5) machte eine weitere Mittheilung über die von Ihm und Gröger (6) aus der *Cyankorksäure* durch Kalihydrat erhaltene Säure $C_9H_{14}O_6$. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 25,48 Thle. derselben. In Aether geht sie schwer über, so dafs man zur völligen Extraction 16 bis 20 mal mit einem der Flüssigkeitsmenge gleichen Volum Aether schütteln mufs. Beim Erhitzen erleidet die Säure eine, schon bei 100° deutlich bemerkbare Zersetzung (Kohlensäure - Abspaltung?). Die mit Ammoniak neutralisirte Säure zeigt folgende Reactionen: *Bleiacetat* giebt einen pulverigen Niederschlag, bei 150° getrocknet von der Formel $(C_9H_{11}O_6)_2Pb_3$, *Eisenchlorid* einen sehr volumi-

(1) Diese Formeln sind so wiedergegeben, wie sie Herrmann schreibt, welcher es verwirft, Kohlenstoffatome, die weniger Elementaratome binden, als sie in maximo binden können, durch mehrfache Striche mit einander zu verbinden. — (2) Ber. 1883, 2590. — (3) Inauguraldissertation, Freiburg 1883. — (4) Vgl. Becker, JB. f. 1878, 785. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 829; Monatsh. Chem. 4, 341. — (6) JB. f. 1880, 828.

nösen lichtbraunen Niederschlag $C_9H_{11}O_6Fe$, Baryumchlorid einen schweren weifsen, Mangansulfat einen blafsrothen, Kupfersulfat einen voluminösen berggrünen, Cadmiumsulfat einen weifsen, Silbernitrat einen weifsen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Magnesiumsulfat und Mercurichlorid geben erst nach einiger Zeit einen weifsen Niederschlag.

Nach K. Lundahl (1) wirkt β-Hexyljodid auf Natriumacetessigäther erst bei hoher Temperatur. Dem entstehenden *Hexylacetessigäther* sind daher Nebenproducte in reichlicher Menge beigemischt. Der Aether siedet bei 247 bis 249° und giebt bei der Spaltung mit Kalihydrat vorzugsweise *Heptylmethylketon* (Siedepunkt 177°) nur wenig *Hexylessigsäure*. Leichter reagirt β-Hexyljodid auf Natriummalonsäureäther. Der *Hexylmalonsäureäther* (Siedepunkt 251°) giebt beim Verseifen die bei 84 bis 86° schmelzende *Hexylmalonsäure*, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallwarzen bildet. Bei 180° zerfällt sie in Kohlensäure und *Hexylessigsäure*. Diese bildet ein dickflüssiges, in Wasser fast unlösliches Oel und siedet bei 232 bis 234°, ihr *Aethyläther* bei 196°. Ihre Salze sowie die der Hexylmalonsäure bieten nichts Charakterisches.

An dem unten angegebenen Orte (2) wird über eine Mittheilung von W. L. Carpenter berichtet, welche die Umwandlung der *Oelsäure* in *Palmitinsäure* für industrielle Zwecke zum Gegenstande hat.

W. Gibbons (3) hat *öls. Uran* $(C_{18}H_{33}O_2)_2UO_2$ dargestellt durch Vermischen von reiner Oelsäure mit überschüssigem Uranoxyd und Ausziehen der einige Tage in einer Wasserstoffatmosphäre gestandenen und dabei fest gewordenen Masse mit Aether, welcher das Salz löst. Dasselbe wurde dann aus Alkohol krystallisirt. Es verändert sich schnell an der Luft. Gegen 85° wird es weich, verwandelt sich dann in einen Syrup und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

(1) Ber. 1883, 789 (Ausz. aus des Verf. Dissertation, Helsingfors). — (2) Chem. News **48**, 173. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 737; Monit. scientif. [3] **13**, 908.

Säuren der aromatischen Reihe.

R. Fittig (1) machte Mittheilung über einige Versuche, welche zur Stütze Seiner (2) Auffassung des Verlaufs der Perkin'schen Synthesen dienen. Gleiche Mol. Benzaldehyd, malons. Natron und Essigsäureanhydrid geben nach Versuchen von Ch. Stuart schon bei gewöhnlicher Temperatur Zimmtsäure und Kohlensäure; diese können nur durch die Einwirkung des Benzaldehyds auf das malons. Salz entstanden sein, da Essigsäureanhydrid und essigs. Natron auf Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagiren. Ebenso entsteht bei Anwendung von isobernsteins. Natron an Stelle des malonsauren *Phenylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 78°) und keine Spur Zimmtsäure. Bei diesen Reactionen kann das Acetanhydrid durch Eisessig ersetzt werden; malons. Salz reagirt auch in diesem Falle schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Bildung der inzwischen von Claisen und Crismer (3) untersuchten zweibasischen Säure $C_6H_5-CH=C(COOH)_2$, während bei 100° viel Zimmtsäure entsteht. Isobernsteins. Natron wirkte bei Anwendung von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei 100° aber zersetzten sich isobernsteins. Natron und Eisessig allein unter Bildung von Propionsäure und Kohlensäure. Durch Erhitzen von Benzaldehyd, propions. Natron und Eisessig auf 180 bis 200° wurde viel *Phenylcrotonsäure* neben weniger Zimmtsäure erhalten. Die Richtigkeit der Angabe von Perkin (4), dafs beim Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und propions. oder buttersauren Salzen immer nur Zimmtsäure entsteht, erschien hiernach zweifelhaft. — F. L. Slocum fand bei Prüfung derselben Folgendes: Gleiche Mol. Benzaldehyd, Acetanhydrid und *butters.* Natron, 60 Stunden auf 100° erhitzt, geben sehr beträchtliche Mengen *Phenylangelicasäure*, aber keine Spur Zimmtsäure; bei 150° entstand auf etwa 2 Thle. Zimmtsäure 1 Thl. Phenylangelicasäure (die Säuren lassen sich durch successive Krystalli-

(1) Ber. 1883, 1436. — (2) JB. f. 1879, 593; f. 1882, 967. — (3) Benzalmalonsäure, dieser JB. S. 968 f. — (4) JB. f. 1877, 789.

sation aus Ligroïn und Wasser vollständig trennen), bei 180° (der von Perkin angewandten Temperatur) auf etwa 10 Thle. Zimmtsäure 1 Thl. Phenylangelicasäure. Die Zimmtsäure verdankt ihre Bildung nur einer erst bei höherer Temperatur stattfindenden secundären Reaction in Folge der Bildung von essigs. Natron. — Schneegans fand, dafs auch *Valeraldehyd* und *Oenanthol*, jedoch erst bei 180°, auf die Natriumsalze der Fettsäuren reagiren, Er erhielt so unter Anwendung von Essigsäure die Säuren $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=CH-COOH$ resp. $CH_3-(-CH_2-)_4-CH=CH-COOH$. Beide Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, in Wasser wenig löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; sie bilden gut charakterisirte Salze.

Ch. Stuart (1) hat die auf S. 1116 erwähnten Versuche über die Einwirkung von *propions., malons.* und *isobernsteins.* Natrium auf *Benzaldehyd* bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Eisessig ausführlicher beschrieben. Wir entnehmen daraus nur, dafs nach Stuart die *Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH=C(CO_2H)_2$, deren Eigenschaften Er im Uebrigen übereinstimmend mit Claisen und Crismer (2) angiebt, mit Ammoniak neutralisirt, in der Kälte *keinen* Niederschlag mit Chlorbaryum giebt, sondern erst beim Erwärmen im Wasserbade reichliche feine Nadeln ausscheidet. Er hat ferner versucht, ob die von Fittig bei der Perkin'schen Synthese als Zwischenstufe angenommenen, dem Aldol entsprechenden Oxysäuren sich bei Anwendung von Nitrobenzaldehyden (3) gewinnen lassen. Durch mehrstündiges Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig wurde jedoch *p-Nitrobenzalmalonsäure* $C_6H_4(NO_2)CH=C(CO_2H)_2$

(1) Chem. Soc. J. **43**, 403. — (2) Dieser JB. S. 968 f. — (3) Dieselben wurden aus den entsprechenden *Nitrozimmtsäureäthern* nach der Methode von Friedländer und Henriques (JB. f. 1881, 601) dargestellt. Für die Gewinnung der Aether selbst empfiehlt Stuart, Zimmtsäureäther in Portionen von nicht über 10 g in durch Eis gekühlte rauchende Salpetersäure (wie viel? *H. S.*) zu tropfen und die Lösung sogleich in Wasser zu giefsen. Die Fällung, welche ganz fest sein mufs, wird gewaschen und mit kaltem Alkohol behandelt, welcher nur den Aether löst. Aus 50 g Zimmtsäureäther wurden so 22 g p- und 21 g o-Nitrozimmtsäureäther erhalten.

erhalten. Dieselbe schmilzt bei 227° unter Zersetzung in Kohlensäure und wieder erstarrende p-Nitrozimmtsäure (Schmelzpunkt 280°). Sie erleidet beim Umkrystallisiren aus Wasser stets eine partielle Zersetzung in Malonsäure und p-Nitrobenzaldehyd. Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit Chlorbaryum einen gelblichen Niederschlag. Mit o-Nitrobenzaldehyd wurde auf dieselbe Art eine bei 161° unter totaler Zersetzung (theilweise Verkohlung) schmelzende Säure erhalten, welche im Gegensatz zur p-Säure mit Wasser oder verdünnten Säuren ohne Veränderung gekocht werden kann. Sie ist keine ungesättigte Säure und unterliegt näherer Prüfung.

A. Michael (1) hat ebenfalls (2) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat auf 140° resp. 130° *Zimmtsäure* erhalten. Auf die theoretischen Betrachtungen, in denen Er sich gegen die Beweiskraft der von Fittig für Seine (Fittig's) Auffassung der Perkin'schen Synthesen beigebrachten Argumente ausspricht, sei verwiesen.

A. Michael (3) machte ferner eine Mittheilung über die Einwirkung *aromatischer Oxysäuren* auf *Phenole*. Phenol und *Salicylsäure* sind bei verschiedenen Temperaturen ohne Einwirkung auf einander. Werden sie jedoch (je 5 Thle.) mit Zinntetrachlorid (4) (4 Thln.) 12 bis 14 Stunden auf 115 bis 120°, zuletzt einige Stunden auf 125° erhitzt, so bildet sich *Salicylphenol* $C_6H_4(OH)_o$-CO-$C_6H_4(OH)_p$. Die Schmelze, in welcher sich während des Erhitzens gelbe (in Wasser und Alkohol leicht lösliche) Nadeln einer Verbindung der neuen Substanz mit Zinnchlorid abscheiden, wird durch Wasserdampf von Phenol befreit, dann mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Sodalösung gekocht. Das (zinnfreie) Filtrat wird mit Kohlensäure gefällt, der Niederschlag in Natronlauge gelöst und nochmals mit Kohlensäure gefällt. Gegen Ende der Ausfällung scheiden

(1) Am. Chem. J. 5, 205. — (2) Fittig, dieser JB. S. 1116; Stuart, dieser JB. S. 1117. — (3) Am. Chem. J. 5, 81. — (4) Zinkchlorid giebt eine sehr geringe Ausbeute.

sich neben dem entstandenen röthlichen krystallinischen Niederschlag lange weiſse Nadeln ab; man filtrirt in diesem Stadium, beendigt im Filtrat die Fällung und kocht diesen Niederschlag zur Entfernung der Nadeln einigemal mit wenig Wasser aus. Der Rückstand wird durch Krystallisiren aus Benzol, dann Alkohol gereinigt. Das so erhaltene Salicylphenol krystallisirt aus heiſsem Wasser in groſsen glänzenden, hellgelben Tafeln, aus Alkohol in kleinen Tafeln, aus heiſsem Benzol in Pyramiden. Es schmilzt bei 143 bis 144° und löst sich leicht in heiſsem Alkohol und Benzol, wenig in kaltem, mäſsig in heiſsem Wasser, kaum in kaltem. In Alkalien löst es sich leicht und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Das *Natriumsalz* $C_{13}H_8O_3Na_2$ wird durch längere Digestion mit unzureichender kalter verdünnter Natronlauge, Filtriren und Eindampfen in sternförmig vereinigten Nadeln erhalten, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Seine Lösung giebt mit *Silbernitrat* eine hellgelbe, schwer lösliche Fällung $C_{13}H_8O_3Ag_2 . H_2O$, mit *Quecksilberchlorid* eine röthlich-gelbe, aus heiſsem Wasser in Nadeln krystallisirende Fällung, mit *Eisenchlorid* eine braune, die sich aus heiſsem Wasser in farnkrautartigen Krystallen abscheidet. Die *Kupferverbindung* ist ein amorpher grünlich-gelber Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nicht löst, aber in rhombische Täfelchen verwandelt, die *Bleiverbindung* ein gelber, unter siedendem Wasser schmelzender Niederschlag. Baryum- und Calciumchlorid geben keine Fällung. Neben dem Salicylphenol enthält das Reactionsproduct kleine Mengen des isomeren *p-Oxybenzophenons*, welches aus dem Filtrat des Salicylphenols durch Kohlensäure oder Salzsäure gefällt wird und von einer Verunreinigung der Salicylsäure durch p-Oxybenzoësäure herrührt. Es kann aus letzterem auf demselben Wege gewonnen werden und giebt ein bei 148° schmelzendes Acetylderivat. *Diacetylsalicylphenol* $C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_3$ entsteht durch mehrstündiges Erhitzen vom Salicylphenol (1 Mol.) mit Natriumacetat (1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (3 Mol.) auf 100°. Es wird durch Wasser abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus heiſsem Wasser krystallisirt es in langen

concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 85°. In kalter Kalilauge unlöslich, wird es durch Kochen damit verseift. Durch Schmelzen mit Kali oder Natronhydrat wird das Salicylphenol in Phenol und p-Oxybenzoësäure zersetzt, es ist daher als *o-p-Dioxybenzophenon* aufzufassen. Wird die alkalische Lösung des Salicylphenols mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung und dann mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich *o-p-Dioxydiphenylcarbinol* $C_6H_4(OH)-CH(OH)-C_6H_4(OH)$ als amorphes weifses, durch Reibung stark elektrisch werdendes Pulver aus. Dasselbe ist nicht löslich in kaltem, etwas in heifsem Wasser und schmilzt unter kochendem; in Alkohol löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten desselben als unkrystallisirbares Oel zurück. Mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt wird es, wie das isomere p-p-Dioxydiphenylcarbinol (1), in einen blauvioletten amorphen Farbstoff verwandelt. — *Salicylsäure* (8 Thle.) und *Resorcin* (15 Thle.) geben geringe Mengen von *Salicylresorcin* oder *Trioxybenzophenon* $C_6H_4(OH)-CO-C_6H_3(OH)_2$, wenn sie 5 Stunden auf 195°, dann 10 Stunden auf 200° erhitzt werden. Die heifse Schmelze wird in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, nach 12 Stunden die Fällung mit verdünnter Sodalösung (1 Thl. gesättigte Lösung und 6 Thle. Wasser) extrahirt, der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem verdünntem Alkohol, schliefslich aus chloroformhaltigem Ligroïn umkrystallisirt. Aus letzterem krystallisirt das Salicylresorcin in hellgelben baumartigen Gruppen, aus verdünntem Alkohol in glänzenden gelben Schuppen. In kaltem Wasser ist es nicht, in heifsem wenig löslich, leicht in Alkohol und Benzol. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, in kohlens. Alkalien wenig. Mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig. Es schmilzt bei 133 bis 134° und erstarrt wieder bei 116 bis 117°. Durch Essigsäureanhydrid entsteht ein öliges, nach langem Stehen erstarrendes Acetylderivat, durch Schmelzen mit Kali Salicylsäure und Resorcin, durch Natriumamalgam ein dem Dioxydiphenylcarbinol ähnlicher Körper, der beim Erhitzen mit verdünnten Säuren einen grünen

(1) Baeyer und Burkhardt, JB. f. 1880, 669.

Farbstoff gab. — Werden Salicylsäure und Resorcin (je 20 g) mit gepulvertem Chlorzink (15 g) zwei Stunden lang geschmolzen und in 250 g warmes Wasser gegossen, so scheidet sich *Salicylresorcinäther* $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4[O, -CO-C_6H_3(OH)]$ aus und wird durch wiederholtes Ausziehen mit warmem Wasser, dann mit verdünnter kalter Natronlauge, Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in langen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147°. In kaltem Wasser ist er unlöslich, in heifsem wenig löslich, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Der Salicylresorcinäther wird auch erhalten, indem man Salicylresorcin ungefähr 10 Minuten lang mit Chlorzink schmilzt; die umgekehrte Reaction ist nicht realisirbar. Beim Schmelzen mit Alkalihydrat werden Salicylsäure und Resorcin wieder erhalten. Die Metall- auch Alkalimetallverbindungen des Aethers zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Das *Natriumsalz* $C_{13}H_7O_3Na . NaOH$ scheidet sich aus den vermischten alkoholischen Lösungen von Salicylresorcinäther (1 Mol.) und Natriumäthylat (3 Mol.) bald in citronengelben langen Nadeln aus. Durch Behandlung mit Wasser oder grofsen Mengen Alkohol wird ihm ein Theil des Natriums (schliefslich sogar alles) entzogen, jedoch ohne Bildung eines constanten Productes. Michael ist geneigt, der Verbindung die Formel $C_6H_4[O, -C(OH, ONa)-C_6H_4(ONa)]$ zuzuschreiben (1). Durch Erhitzen des Salicylresorcinäthers mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 110° wird das *Acetylderivat*

(1) Eine analoge Formel $C_6H_4[O, -CH=CH-C(ONa)_2]$ kann dem *Dinatriumcumarin* beigelegt werden, wonach sich dann die Isomerie der aus demselben durch Methyljodid entstehenden *α-Methylcumarsäure (Methylcumarinsäure)* $C_6H_4[O, -CH=CH-C(OH, OCH_3)]$ von der *β-Methylcumarsäure* $C_6H_4(OCH_3)CH=CH-COOH$ aus Methylsalicylaldehyd erklärt. Zu derselben Classe von Verbindungen gehört der von Nencki und Sieber (JB. f. 1880, 525) aus Essigsäure, Resorcin und Chlorzink erhaltene Körper, welcher in Uebereinstimmung mit seinem Verhalten als *m-Phenylenorthoacetat* $C_6H_4\langle{}^{O}_{O}\rangle C(OH)-CH_3$ aufzufassen ist.

$C_6H_4[O, -CO-C_6H_4O(C_2H_3O)]$ vom Schmelzpunkt 167 bis 168° erhalten. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen prismatischen Nadeln, die sich auch in heifsem Wasser sehr wenig, wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol lösen. — In analoger Weise wird aus Salicylsäure, Orcin und Chlorzink *Salicylresorcinäther* (Methyloxybenzophenon) $C_6H_4[O, -CO-C_6H_2(CH_3)OH]$ erhalten. Derselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in strohfarbenen seideartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol. Beim Eingiefsen der kochenden alkoholischen Lösung in überschüssige starke wässerige Natronlauge scheiden sich gelbe Nadeln des Salzes $C_{14}H_9O_3Na . 1^1/_2 H_2O$ aus. Bei Anwendung von Natriumäthylat wird eine alkalireichere Verbindung erhalten, die aber keiner einfachen Formel entspricht. Die *Acetylverbindung* $C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)$ bildet weifse, bei 151 bis 152° schmelzende Nadeln.

C. A. Bischoff (1) machte eine Mittheilung über die *Synthese aromatischer Ketonsäuren*. Benzoylchlorid wirkt auf Natriummalonsäureäther wie auf Acetessigäther; der entstehende *Benzoylmalonsäureäther* ist auch im Vacuum nicht destillirbar, das Hauptproduct der Verseifung ist Benzoësäure. Der durch Einwirkung von Acetophenonbromid auf .Natriummalonsäureäther sich bildende *β-Benzoylisobernsteinsäureäther* ist zwar auch kaum destillirbar, giebt aber durch Verseifung in alkalischer Lösung die zweibasische *Benzoylisobernsteinsäure* $C_6H_5-CO-CH_2-CH(COOH)_2$, welche bei 114° schmilzt und sich, wenige Grade höher erhitzt, unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. o-Nitrobenzoylchlorid reagirt auf in Aether oder Ligroïn suspendirten Natriummalonsäureäther leicht; der *o-Nitrobenzoylmalonsäureäther* $C_6H_4(NO_2)CO-CH(COOC_2H_5)_2$ krystallisirt leicht, schmilzt bei 92° und zersetzt sich bei 100° unter Gasentwicklung.

T. S. Dumond (2) bespricht die unterscheidenden Merkmale der aus Benzoë, aus Harn und aus Toluol dargestellten

(1) Ber. 1883, 1044. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 14, 463.

Benzoësäure und kommt zu dem Schlufs, dafs die aus Hippursäure dargestellte und sublimirte Säure vollkommen rein und entgegen den Vorschriften der deutschen, englischen und amerikanischen Pharmakopöe, zum medicinischem Gebrauch vollständig geeignet sei.

H. Hübner (1) hat in einer umfangreichen Abhandlung, betitelt „über *substituirte Benzoësäuren* und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol" über eine Anzahl von Arbeiten seiner Schüler, welche zum Theil bereits in kürzerer Fassung veröffentlicht sind, ausführlichen Bericht erstattet. Mit Uebergehung der vorausgeschickten theoretischen Betrachtungen, welche Bekanntes enthalten, referiren wir über die einzelnen Abschnitte der Abhandlung wie folgt: I. *Di-m-nitrobenzoësäure* (2). Dieselbe wurde theils direct aus Benzoësäure, theils aus *m-Nitrobenzoësäure*, deren *Darstellung* aus Benzoësäure und Salpetersäure genauer beschrieben wird, erhalten. Dieselbe Säure (vom Schmelzpunkt 205°) gewann L. Fröchtling (3) durch Oxydation desjenigen *Dinitrotoluols* mit Salpetersäure, welches durch Zersetzung von Dinitro-p-toluidin (aus Benzdinitro-p-toluidid vom Schmelzpunkt 186°) mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten war. Von der auf letztere Art erhaltenen Säure werden das *Natrium-*, *Kalium-*, *Baryum-*, *Strontium-*, *Calcium-*, *Magnesium-*, *Mangan-*, *Blei-* und *Silbersalz* näher beschrieben. Im *Baryumsalz* fanden Böcker und Fröchtling nur 1 Mol. Wasser, nicht wie Muretow (4) 5 Mol. Der *Aethyläther* schmolz bei 94°. — Ueber die von A. Stromeyer (5) bewirkte Darstellung von *p-o-Dinitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 179°) durch Nitriren von p-Nitrobenzoësäure ist schon berichtet worden (6). Auf demselben Wege haben, wie schon im Jahres-

(1) Ann. Chem. **222**, 67 bis 115 und 166 bis 203. — (2) A. Böcker, Dissertation, Göttingen 1877; Ber. 1877, 1702; L. Grube, Dissertation, Göttingen 1877; Ber. a. a. O. — (3) Dissertation, Göttingen 1881; auf demselben Wege hat auch Städel (JB. f. 1881, 522) Di-m-nitrobenzoësäure erhalten. — (4) JB. f. 1870, 688. — (5) Dissertation, 1880. — (6) JB. f. 1880, 846.

bericht für 1881, S. 771 erwähnt wurde, auch Claus und Halberstadt (1) die Säure erhalten und dabei noch eine zweite, bei 161° schmelzende isomere Säure beobachtet, welche Sie als *m-p-Dinitrobenzoësäure* auffassen. Von letzterer lösen sich 0,673 Thle. in 100 Thln. Wasser von 25°; das *Baryumsalz* bildet strahlig zusammenhängende Massen mit $4 H_2O$, das *Calciumsalz* kleine Blättchen mit $3 H_2O$. II. *m-Nitramidobenzoësäure und Derivate* (Böcker) (2). Die Darstellung der Säure wird genauer beschrieben, desgleichen folgende Salze : *Natriumsalz* $C_6H_3(NO_2, NH_2)CO_2Na . H_2O$, lange alizarinrothe Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. *Ammoniumsalz*, $C_7H_5N_2O_4(NH_4) . 3 H_2O$, lange hellgelbe, in heifsem Wasser leicht lösliche, über Schwefelsäure beständige Nadeln. *Silbersalz*, $C_7H_5N_2O_4Ag . 2 H_2O$, kurze gelbe, sehr schwer lösliche Nadeln, die ihr Wasser über Schwefelsäure verlieren. *Baryumsalz*, $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba . 4 H_2O$, goldgelbe langgestreckte Tafeln, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser löslich. *Calciumsalz*, $(C_7H_5N_2O_4)_2Ca . 5^1/_2 H_2O$, grofse hellbraune, langsam verwitternde Prismen, leicht löslich schon in kaltem Wasser. *Bleisalz*, $(C_7H_5N_2O_4)_2Pb . 3^1/_2 H_2O$, orangerothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Der *Aethyläther* $C_7H_5N_2O_4(C_2H_5)$ wurde durch Reduction des m-Dinitrobenzoëäthers dargestellt; er bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Die verschiedenen Umwandlungen der m-Nitramidobenzoësäure sind schon in dem früheren Referat erwähnt. Die dort beschriebene *Chlornitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 147°) bildet ein *Baryumsalz* $[C_6H_3Cl(NO_2)CO_2]_2Ba . 4 H_2O$, welches farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln darstellt, und ein *Bleisalz* $(C_7H_3ClNO_4)_2Pb$ als weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Von der entsprechenden *Chloramidobenzoësäure* (Schmelzpunkt 216°) werden folgende Salze angeführt : *Baryumsalz*, $[C_6H_3Cl(NH_2)CO_2]_2Ba . 4 H_2O$, lange, leicht lösliche, schwach röthliche Nadeln. *Silbersalz*, $C_7H_5ClNO_2Ag$, ein weifser Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser löst und daraus in farblosen Nadeln kry-

(1) Ber. 1880, 816. — (2) a. a. O.; JB. f. 1877, 742.

stallisirt. Das *Kupfersalz* $(C_7H_5ClNO_2)_2Cu$ bildet einen schön grünen Niederschlag, das *Bleisalz* kleine wasserfreie, schwer lösliche Nädelchen. Die aus dieser Chloramidobenzoësäure, sowie die aus m-Nitrobenzoësäure direct dargestellte *m-Chlorbenzoësäure* bildet, den bisherigen Angaben entgegen, ein *Baryumsalz* $(C_7H_4ClO_2)_2Ba . 4 H_2O$, welches bei 100° 3 Mol., bei 210° das 4. Mol. Wasser verliert; auch schmilzt das *Amid* nicht bei 122°, sondern bei 133°. III. *α- und β-m-Chlor-o-nitrobenzoësäuren* von M. Ulrich (1). Wie schon Hübner und Schütze (2) fanden, entstehen beim Nitriren von m-Chlorbenzoësäure zwei isomere, nun als α- und β-Säure unterschiedene Chlornitrobenzoësäuren, während Hübner und Weiſs (3) später auf demselben Wege nur *eine* Säure erhalten hatten. Die Trennung beider geschah nach der schon früher (2) angewandten Methode, d. h. durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. Die schwerlösliche α-Säure $C_6H_3Cl_{[3]}(NO_2)_{[2]}CO_2H_{[1]}$, durch Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser, dann aus Aether, in dem sie leicht löslich ist, gereinigt, bildet lange dünne Nädelchen oder sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 235°. Die Beschreibung ihres *Baryumsalzes* stimmt auch im Krystallwasser mit der früher gegebenen, nicht so die des *Calciumsalzes* $(C_7H_3ClNO_4)_2Ca . 3 H_2O$, welches nun als durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen beschrieben wird. Das *Bleisalz* ist ein weiſser Niederschlag. Das *Anilid*, aus dem Chlorid dargestellt, bildet farblose, bei 186° schmelzende Tafeln. Die leichter lösliche *β-m-Chlor-o-nitrobenzoësäure* $C_6H_3Cl_{[3]}(NO_2)_{[6]}CO_2H_{[1]}$, durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser, Aether oder Benzol gereinigt, schmilzt bei 137 bis 138°. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_3ClNO_4)_2Ba$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln oder bei langsamer Krystallisation gut ausgebildete Octaëder. Das *Calciumsalz* $(C_7H_3ClNO_4)_2 Ca . H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in vierkantigen verwitternden Prismen, aus Wasser, in dem es noch leichter löslich ist, in farblosen derben Nadeln. Das *Kupfersalz* fällt beim Kochen

(1) Dissertation, Göttingen 1878. — (2) JB. f. 1866, 349. — (3) JB. f. 1873, 621.

des Baryumsalzes mit Kupferacetat als bläulicher Niedersc das *Bleisalz* ist ein schwer löslicher Niederschlag, der aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt. Das *Kaliu* $C_7H_5ClNO_4K.2^1/_2H_2O$ bildet farblose grofse Tafeln und seitige Prismen, die sehr schnell verwittern. Das Anilid stallisirt aus Aether oder Chloroform in schwach bläul seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. IV. *m-I benzoësäure aus m-Nitrobenzoësäure und Derivate.* · Zur Si stellung der Thatsache, dafs die beiden durch Nitriren m-Brombenzoësäure entstehenden *m-Brom-o-nitrobenzoësäure* einer einheitlichen Brombenzoësäure entstehen, wurde die] rung mit reiner, aus m-Nitrobenzoësäure dargestellter m-B benzoësäure von Dettmer (1) wiederholt und hierbei, wi wartet, das frühere (2) Resultat erhalten. Die Trennung α-Säure (Schmelzpunkt 250°) von der β-Säure (Schmelzpunkt sowie ihre *Natrium-* und *Baryumsalze* werden genau (zum ' von den früheren Angaben abweichend) beschrieben.] Säuren wurden in *Dibrombenzoësäuren* übergeführt und hi Resultate erhalten, die von denen der früher (3) in ders Richtung angestellten Versuche für die α-Säure ganz versch sind, für die β-Säure nur zum Theil übereinstimmen. Wir in Aether vertheilte α-m-Brom-o-amidobenzoësäure (vom Schı punkt 170°, durch Behandlung der Nitrosäure mit Zinn Salzsäure oder Eisessig erhalten) mit Salpetrigsäureanh behandelt, so scheidet sich *α-m-Brom-o-diazoamidobenzoë* $C_6H_3Br_{[3]}(CO_2H)_{[1]}N_{[2]}{=}N{-}NH_{[2]}{-}C_6H_3Br_{[3]}(CO_2H)_{[1]}$ in Flc aus (4). Durch Zersetzung derselben mit Bromwasser säure (5) erhielt Beutnagel (6) eine bei 147° (nicht Lawrie (3) eine bei 228°) schmelzende *α-m-o-Dibrombenzoë* $C_6H_3Br_{[3]}Br_{[2]}COOH_{[1]}$, welche sich in heifsem Wasser l

(1) Dissertation, Göttingen 1880. — (2) Hübner und Ohly, . 1866, 343. — (3) Lawrie, JB. f. 1877, 733. — (4) Hübner bezeichı aus Referentem unverständlichem Grunde als Bromdiazoimidobenzoësäu (5) Bei derselben wird merkwürdigerweise „niemals eine Spur" Amid zurückgebildet. — (6) Dissertation, Göttingen 1878.

löste und daraus in dünnen seidenglänzenden Nadeln krystallisirte. Das leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba . 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln, das ebenfalls (im Gegensatz zu dem der p-m-Dibrombenzoësäure (1)) leicht lösliche *Strontiumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Sr . 4 H_2O$ in langen Nadeln. Ein *basisches Kupfersalz* $C_7H_3Br_2O_2$–Cu–OH wird aus dem Baryumsalze durch Kupferacetat als schmutzig-grüner unlöslicher Niederschlag gefällt, analog das *Bleisalz* als gelber unlöslicher Niederschlag. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Die Ueberführung der *m-Brom-β-o-amidobenzoësäure* in eine entsprechende Dibrombenzoësäure gelingt schwierig und wurde von Lawrie (2) und später Beutnagel (3) vergeblich versucht. E. Holzapfel erreichte sie durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine zuerst gekochte, dann abgekühlte Lösung der Amidosäure (1 Mol.) in Bromwasserstoffsäure (2 Mol.), welche zuvor mit dem 50 fachen Volum Eisessig und dem 10 fachen Volum Alkohol verdünnt war, und Aufkochen der sich eben bräunenden Flüssigkeit. Die weitere Behandlung ist auszüglich nicht wiederzugeben. Die *m-β-o-Dibrombenzoësäure* $C_6H_3Br_{[3]}Br_{[6]}CO_2H_{[1]}$ schmilzt, wie schon angegeben (1), bei 153°. Die Salze stimmen dagegen mit der früheren Beschreibung wenig. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba . 1^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus 90 procentigem Alkohol in seidenglänzenden säulenförmigen Nadeln, aus Wasser, wie es scheint (? *H. S.*), in Tafeln. Das *Strontiumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2 Sr . 4 H_2O$, *Calciumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca . 3^1/_2 H_2O$ und *Kaliumsalz* $C_7H_3Br_2O_2K . H_2O$ krystallisiren aus Weingeist. Das *Zinksalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Zn$ scheidet sich beim Kochen seiner kaltgesättigten Lösung in Nadeln aus. Das *Bleisalz* ist ein weifser unlöslicher Niederschlag; das *Kupfersalz* fällt je nach Concentration der Lösungen mit verschiedener Form und Farbe aus. Die Constitution dieser beiden Dibrombenzoësäuren wurde von Holzapfel durch Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefel-

(1) Vgl. JB. f. 1877, 733. — (2) Dissertation, Göttingen 1876; vgl. jedoch (1). — (3) Dissertation, Göttingen 1878.

säure (3 Vol. : 1 Vol. Wasser) auf 220 bis 230° ermittelt : die α-Säure gab hierbei o-, die β-Säure p-Dibrombenzol. Beutnagel führte beide Bromnitrobenzoësäuren aus m-Brombenzoësäure nochmals in Anthranilsäure über und bestätigte so die bekannten Versuche von Hübner und Petermann. V. *m-Brom-m-Nitrobenzoësäure und Derivate.* F. Hesemann und L. Köhler führten die weiter oben beschriebene m-Amido-m-nitrobenzoësäure (vom Schmelzpunkt 208°) durch Lösen in Eisessig und Bromwasserstoffsäure, Einleiten von salpetriger Säure und Erhitzen bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung in *m-Brom-m-Nitrobenzoësäure* $C_6H_3Br_{[3]}NO_{2[5]}COOH_{[1]}$ über. Die mittelst des Baryumsalzes gereinigte Säure krystallisirt je nach dem Lösungsmittel in verschiedenen Formen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Sie schmilzt bei 161°. Ihre Salze krystallisiren sehr gut. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3Br(NO_2)COOK . 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in langen gelblichen, atlasglänzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Ba . 5^1/_2 H_2O$, bildet farblose, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliche Nadeln; ebenso das *Calciumsalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Ca . H_2O$, *Magnesiumsalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Mg . H_2O$, *Zinksalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Zn . 4^1/_2 H_2O$ und *Cadmiumsalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Cd . 4^1/_2 H_2O$, während das *Strontiumsalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Sr$, in heifsem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer lösliche Nadeln darstellt. Das *Bleisalz*, $(C_7H_3BrNO_4)_2Pb$, wird als weifser Niederschlag erhalten, ebenso das *Silbersalz*, $C_7H_3BrNO_4Ag$, welches jedoch aus sehr viel kochendem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. *m-Brom-m-amidobenzoësäure*, $C_6H_3Br_{[3]}(NH_2)_{[5]}COOH_{[1]}$, wird aus der vorstehenden Säure nach bekannter Methode erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in derben farblosen, am Licht sich röthlich färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt 215°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, kaum in Wasser. Ihre Metallsalze krystallisiren schwer, die mit Säuren leicht. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5BrNO_2)_2Ba . 4 H_2O$, bildet feine bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; das *Calciumsalz*,

$(C_7H_5BrNO_2)_2Ca \cdot 5^1/_2 H_2O$, lange, ziemlich leicht lösliche Nadeln, das *Kupfersalz* einen schön grünen, unlöslichen, das *Silbersalz* einen krystallinischen kaum löslichen Niederschlag; das *Natriumsalz* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Das *salzs. Salz* $C_7H_6BrNO_2 \cdot HCl$ bildet kurze derbe Prismen, die sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisiren lassen, das *schwefels. Salz* $(C_7H_6BrNO_2)_2 \cdot H_2SO_4$ kann nur aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt werden; beide Salze sind in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Durch Behandlung der in Bromwasserstoffsäure und überschüssigem Eisessig gelösten Säure mit salpetriger Säure wird sie in *Di-m-brombenzoësäure* $C_6H_3Br_{[3]}Br_{[5]}COOH_{[1]}$ übergeführt. Diese schmilzt bei 213 bis 214°, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol und kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen, aus den anderen Lösungsmitteln in feinen Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba \cdot 4H_2O$ *Calciumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca \cdot 5H_2O$ und *Cadmiumsalz*, $(C_7H_3Br_2O_2)_2Cd \cdot 4H_2O$, krystallisiren in Nadeln (das Baryumsalz aus gesättigten Lösungen in Blättchen) und sind in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Das *Bleisalz* ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Durch Eintragen der Säure (10 g) in erwärmte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 (50 bis 80 ccm) und noch zweistündiges Erwärmen wird *Di-m-brom-o-nitrobenzoësäure* $C_6H_2Br_{[3]}Br_{[5]}NO_{2[2]}COOH_{[1]}$ erhalten, welche beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Die mittelst des Baryumsalzes gereinigte Säure bildet lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 233 bis 234°, kaum löslich in kaltem, schwer in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Aether und warmem Alkohol. Sie ist unzersetzt flüchtig. *Kaliumsalz*, $C_7H_2Br_2NO_4K$, glänzende Blättchen oder Tafeln, leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser. *Baryumsalz*, $(C_7H_2Br_2NO_4)_2Ba \cdot 4H_2O$, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Nadeln. *Calciumsalz*, $(C_7H_2Br_2NO_4)_2Ca$, schwer lösliche, feine gelbliche Nadeln. *Kupfer-* und *Bleisalz* werden durch Fällung mit den betreffenden Acetaten als hell blaugrüner resp.

krystallinischer weifser Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz* $C_7H_2Br_2NO_4Ag$ ist ein fast unlöslicher Niederschlag. Durch Erwärmen mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure wird die krystallinische Nitrosäure in eine flockige *Di-m-brom-o-amido-benzoësäure* $C_6H_2Br_{[3]}Br_{[5]}NH_{2[2]}COOH_{[1]}$ übergeführt, welche sich fast vollständig abscheidet ohne sich mit dem Zinnchlorür zu verbinden. Zur Reinigung wird die Amidosäure in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure gefällt, dann in das Baryumsalz übergeführt und dieses nach wiederholtem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°, die sich in Eisessig und heifser starker Salzsäure ziemlich leicht, in Wasser kaum lösen. Ihre *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und daher aus Wasser schwer, aus Alkohol leichter krystallisirbar. *Baryumsalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Ba.4H_2O$, meist bräunliche, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösliche Nadeln. *Calciumsalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Ca.4H_2O$, meist gelbliche, zu Büscheln vereinigte zarte Nadeln, in heifsem Wasser schwer, in kaltem kaum löslich. *Kupfersalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Cu$, fällt mittelst Kupferacetat als hellgrüner, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag. Durch anhaltende Digestion mit Wasser und Natriumamalgam wurde die Säure in *o-Amidobenzoësäure* übergeführt, woraus sich ihre Constitution ergiebt. VI. *p-Brombenzoësäure, p-Chlorbenzoësäure und Derivate.* Die Untersuchung von Raveill (1) und von Burghard (2) über p-Brombenzoësäure, *p-Brom-m-nitrobenzoësäure* und *p-Brom-m-amidobenzoësäure* werden ausführlicher mitgetheilt (der Schmelzpunkt der letzteren Säure wird jetzt bei 225° angegeben), ebenso die von Burghard und Beutnagel (3) über *p-m-Dibrombenzoësäure* und die Untersuchung von E. F. Smith (4) über die aus letzterer Säure erhaltene, bei 162° schmelzende *o-Nitro-p-m-dibrombenzoësäure.* Auf folgende

(1) Dissertation, Göttingen; JB. f. 1877, 734. — (2) Dissertation, Göttingen 1875; JB. f. 1875, 563. — (3) In JB. f. 1875, 564 nur unter Burghard's Namen mitgetheilt. — (4) JB. f. 1877, 733; Dissertation, Göttingen 1876.

Salze der letzteren sei hier noch etwas näher eingegangen. *Kaliumsalz*, $C_6H_2Br_2(NO_2)CO_2K$, in heifsem Wasser sehr lösliche farblose Nadeln. *Natriumsalz*, $C_7H_2Br_2NO_4Na . 3H_2O$, in kochendem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer lösliche Nadeln oder Tafeln. *Baryumsalz*, $(C_7H_2Br_2NO_4)_2Ba . H_2O$, farblose leicht lösliche Blättchen. *Calciumsalz*, $(C_7H_2Br_2NO_4)_2Ca . 3^1/_2 H_2O$, sehr schwer lösliche kleine Nadeln. *Magnesiumsalz*, $(C_7H_2Br_2NO_4)_2Mg$, ziemlich schwer lösliche kleine Nadeln. Das *Bleisalz* ist in Wasser unlöslich. Von der bei 225° schmelzenden *o-Amido-p-m-dibrombenzoësäure* sind nachstehende Salze beschrieben. Das *Natriumsalz* bildet sehr leicht lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2Br_2(NH_2)CO_2]_2Ba . 4H_2O$, das *Strontiumsalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Sr . 2H_2O$, und das *Calciumsalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Ca . 4^1/_2 H_2O$, werden aus dem Natriumsalz oder Ammoniumsalz durch Fällung erhalten und krystallisiren aus Wasser in ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *Kupfersalz*, $(C_7H_4Br_2NO_2)_2Cu$, wird aus dem Ammonsalz durch Kupferacetat als lebhaft grüner unlöslicher Niederschlag gewonnen. Durch längere Behandlung mit Natriumamalgam geht die Säure nach M. Ulrich (1) in *o-Amidobenzoësäure* über, woraus die o-Stellung der Amido- (resp. der Nitro-)gruppe, jedoch nicht die vollständige Constitution beider Säuren erhellt. — Die Untersuchung der durch Nitriren von p-Chlorbenzoësäure entstehenden *p-Chlor-m-nitrobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 179 bis 180° (2) und der daraus erhaltenen *p-Chlor-m-amidobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 212° (3) ist mit den früheren Resultaten wiederholt worden. Von ersterer ist neu beschrieben das an der Luft verwitternde *Calciumsalz*, $[C_6H_3Cl(NO_2)CO_2]_2Ca . 5^1/_2 H_2O$, und das *p-Chlor-m-nitrobenzanilid* $C_6H_3Cl(NO_2)CO{-}NHC_6H_5$, welches glänzende, in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht lösliche, bei 131° schmelzende Prismen bildet. VII. *o-Chlorbenzoësäure und Derivate* von F. Wilkens (4) und G. Rack (5). Hieraus ist folgendes Neue zu entnehmen.

(1) Dissertation, Göttingen 1878. — (2) Hübner, JB. f. 1866, 349. — (3) Hübner und Biedermann, in der JB. f. 1867, 410 angeführten Abhandlung. — (4) Dissertation, Göttingen 1877. — (5) Dissertation, Göttingen 1880.

o-Chlorbenzanilid schmilzt bei 114°. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure geht es in *o-Chlorbenz-p-nitranilid* $C_6H_4Cl_{[2]}[CO{-}NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}]_{[1]}$ über, welches aus Alkohol, Eisessig oder Benzol in gelben, bei 180° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung in o-Chlorbenzoësäure und p-Nitranilin gespalten wird. Beim Nitriren von o-Chlorbenzoësäure (1 Thl.) mit rauchender Salpetersäure (5 Thln.) bildet sich neben etwas Dinitrosäure ausschliefslich *o-Chlor-m-nitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 164 bis 165°). Diese löst sich in 277 bis 278 Thln. Wasser von 15°. Von Salzen derselben sind neu beschrieben : *Ammoniumsalz*, $C_6H_3Cl(NO_2)CO_2NH_4$, grofse derbe, ziemlich leicht lösliche Tafeln. *Natriumsalz*, $C_7H_3ClNO_4Na \cdot H_2O$ (1), sehr leicht lösliche gelbe Nadeln, die beim Entwässern weifs werden. *Baryumsalz*, $(C_7H_3ClNO_4)_2Ba \cdot 3H_2O$ (2), in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche gelbe Nadeln. *Strontiumsalz*, $(C_7H_3ClNO_4)_2Sr \cdot 4^1/_2H_2O$, grofse, leicht lösliche Nadeln. *Zinksalz*, $(C_7H_3ClNO_4)_2Zn \cdot 5^1/_2H_2O$, lange sehr lösliche Nadeln. *Cadmiumsalz*, $(C_7H_3ClNO_4)_2Cd \cdot 5H_2O$, leicht lösliche Nadeln. *Bleisalz*, $(C_7H_3ClNO_4)_2Pb$, bei sehr langsamer Abscheidung lange, sehr schwer lösliche Nadeln. *Kupfersalz*, schwer lösliche blafsblaue Nadeln. Auch von der entsprechenden *o-Chlor-m-amidobenzoësäure* (Schmelzpunkt 212°) sind mehrere neue Verbindungen dargestellt. Der durch Fällung mit Kupferacetat erhaltene dunkelgrüne Niederschlag wird nun (3) als ein *basisches Kupfersalz*, $[C_6H_3Cl(NH_2)CO_2Cu]_2O$, erkannt. Das aus dem sehr löslichen Baryumsalz und Bleiacetat dargestellte *Bleisalz*, $(C_7H_5ClNO_2)_2Pb \cdot 1^1/_2H_2O$, ist in Wasser und Alkohol wenig löslich und krystallisirt aus Wasser in bräunlichen Nadeln. Die Salze mit Säuren krystallisiren gut. *Salzs. Salz*, $C_7H_6ClNO_2 \cdot HCl$, breite, sehr leicht lösliche Nadeln. *Schwefels. Salz*, $C_7H_6ClNO_2 \cdot SO_4H_2$, grofse, in heifsem Wasser

(1) So nach der Analyse, in der Formel des Originals fehlt H_2O. — (2) Früher (JB. f. 1860, 349) mit 1 H_2O beschrieben. — (3) Früher (in der JB. f. 1867, 410 angeführten Abhandlung) als *neutrales* Salz beschrieben.

leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln, die sich beim häufigen Lösen in Wasser theilweise zersetzen. *Salpeters. Salz*, $C_7H_6ClNO_2 . HNO_3$, leicht lösliche röthliche Nadeln. Die oben erwähnte *o-Chlordinitrobenzoësäure* $C_6H_2Cl(NO_2)_2CO_2H$ mufs durch Auslesen von der Mononitrosäure getrennt werden. Aus Petroleum (vom Siedepunkt 90°) mehrmals umkrystallisirt bildet sie kleine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 238°, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Petroleum, schwer in Benzol lösen. — Die o-Chlor-m-amidobenzoësäure wurde durch Behandlung mit salpetriger Säure in stark salzsaurer Lösung in eine *o-m-Dichlorbenzoësäure* übergeführt. Diese krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 150° und löst sich bei 14° in 1176 Thln. Wasser. Das sehr leicht lösliche *Baryumsalz*, $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ba . 3H_2O$, und das etwas weniger lösliche *Calciumsalz*, $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ca . 2H_2O$, bilden farblose Nadeln, das *Bleisalz* einen weifsen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Das aus dem Chlorid dargestellte *o-m-Dichlorbenzanilid* $C_6H_3Cl_2CO-NHC_6H_5$ krystallisirt aus Benzol in schönen, bei 240° schmelzenden Prismen.

L. Barth und J. Schreder (1) haben die Einwirkung des schmelzenden Kali's auf *Benzoësäure* (2) einer wiederholten genaueren Untersuchung unterzogen. 1 kg Benzoësäure wurde in Antheilen von 100 g mit je 600 g Kalihydrat so lange (etwa ³/₄ Stunden) erhitzt, bis nach dem Auftreten des melissenartigen Geruchs sich ein brauner Rauch aus der Schmelze entwickelte. Die weitere Verarbeitung und Trennung der Producte mufs aus der Abhandlung ersehen werden. Sie bestanden aufser unveränderter Benzoësäure (150 g) und Spuren von Salicylsäure hauptsächlich in *p-Oxybenzoësäure* (150 g), *m-Oxybenzoësäure* (nur einige g), *α-Oxyisophtalsäure* (3) (40 g), zwei isomeren *Diphenylcarbonsäuren* (zusammen 60 g) und amorphen gelben

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 767; Monatsh. Chem. **3**, 799. — (2) JB. f. 1872, 534. — (3) Eine warme wässerige Lösung von α-Oxyisophtalsäure giebt mit überschüssigem Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenolbrom.

bis braunen Condensationsproducten, deren Menge der der p-Oxybenzoësäure am nächsten kam. Von den beiden Diphenylcarbonsäuren ist eine die bekannte p-Säure, die andere von der ebenfalls bekannten o-Säure verschieden und daher wahrscheinlich die m-Säure (1). Die Trennung beider geschah durch Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Chlorbaryum, wodurch nur die p-Säure gefällt wird. *m-Diphenylcarbonsäure* $C_{13}H_{10}O_2$ krystallisirt aus Alkohol in weifsen Krystallblättchen, leicht löslich in Aether, Benzol, Xylol, Ligroïn und Eisessig, schwer in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt. Der *Aethyläther* $C_{13}H_9O_2C_2H_5$ ist ein farbloses dickes Oel von hohem Siedepunkt. Das *Baryumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ba . 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ca . 3 H_2O$ scheidet sich beim Eindampfen in Häuten aus. Das *Ammonsalz* hinterläfst beim Verdunsten seiner Lösung die freie Säure (ebenso verhält sich das der p-Diphenylcarbonsäure). Das *Natriumsalz* $C_{13}H_9O_2Na . 2 H_2O$ ist eine undeutlich krystallinische, sehr leicht lösliche Masse. Seine Lösung giebt mit Kupfersulfat einen flockigen, hell grünlichblauen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser dicht und schön smaragdgrün wird, mit Silbernitrat einen weifsen flockigen, wenig lichtempfindlichen Niederschlag. Aether entzieht der Lösung des Natriumsalzes etwas freie Säure, bei sehr oft (40 mal) wiederholtem Schütteln bis zu 25 Proc. vom Gewicht des Salzes. Ebenso verhält sich das Natriumsalz der p-Säure.

H. Schiff (2) studirte das Verhalten des *m-Amidobenzamids* $NH_2–C_6H_4–CONH_2$ gegen Aldehyde. Das Amid wird bereitet durch Behandeln von m-Nitrobenzoësäure mit Phosphorchlorid, Erwärmen des Productes auf 140° zur Vertreibung des Phosphoroxychlorids, Eingiefsen in kaltes wässeriges Ammoniak

(1) Vielleicht ist die von Schmidt und Schultz (JB. f. 1880, 457) bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol neben p-Diphenylcarbonsäure in kleiner Menge erhaltene, bei 160° schmelzende isomere Säure mit der obigen identisch. — (2) Ann. Chem. 218, 185; Gazz. chim. ital. 13, 113.

und Behandlung des nach einigen Stunden abfiltrirten, gewaschenen und aus Wasser krystallisirten Nitrobenzamids mit farblosem Schwefelammonium. Aldehyde wirken sehr leicht auf die Amidgruppe des Benzolkerns, sehr schwierig auf die Säureamidgruppe. Wässerige Lösungen von *Acet-*, *Butyr-* und *Valeraldehyd* geben in einer wässerigen Lösung des m-Amidobenzamids sogleich oder nach wenigen Minuten feinpulverige weiſse Niederschläge, die sich an der Luft gelb und zuletzt intensiv roth färben. Das mit einer nur 5 procentigen Acetaldehydlösung erhaltene *Aethylidenamidobenzamid* entsprach der Formel $CH_3-CH(NH-C_6H_4-CONH_2)_2$. Diese, sowie die aus Butyr- und Valeraldehyd erhaltenen Verbindungen sind in Wasser sehr wenig, in Alkohol in jedem Verhältniſs löslich. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften mehr und zeigen auch nicht die Furfurolreaction der aromatischen Amidosäuren. Ihre zweite Säureamid-Gruppe wird erst durch Erhitzen mit den betreffenden Aldehyden im geschlossenen Rohr auf 100 bis 120° angegriffen, doch konnten die entstehenden Körper nicht rein isolirt werden. Besser charakterisirte Verbindungen werden mit den aromatischen Aldehyden erhalten. Vermischt man wässerige Lösungen von Salicylaldehyd und m-Amidobenzamid, so scheiden sich alsbald glänzende, gelbliche Nadeln von *o-Oxybenzylenamidobenzamid* $(OH)C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CONH_2$ aus, welche bei 186° schmelzen und in warmem Wasser und Alkohol reichlich löslich sind. Die wässerige Lösung enthält die Verbindung theilweise und nach längerem Kochen zum groſsen Theile dissociirt. Wird sie mit Benzaldehyd am Rückfluſskühler gekocht, so wird Wasser abgeschieden und nach 1 bis 1½ Stunden erstarrt das Ganze zu einer festen gelben Masse, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und nur in Phenol sich leicht löst. Aus einer Mischung von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absolutem Alkohol wird die neue Verbindung in gelblichen Krystallschuppen erhalten, die beim Erhitzen verkohlen. Sie besitzt die Formel $C_{35}H_{26}N_4O_3=[(OH)C_6H_4-CH=NC_6H_4-CONH-]_2=CH-C_6H_5$ minus 1 H_2O, welches wahrscheinlich aus dem Phenolhydroxyl stammt. Denn sie giebt bei langem Kochen mit überschüssigem

Acetanhydrid, worin sie sich allmählich löst, Abdestilliren des Ueberschusses und Krystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol kein Acetylderivat, sondern eine Verbindung mit 1 Mol. des Anhydrids : $C_{35}H_{26}(C_2H_3O)_2N_4O_4$; die alkoholische Lösung enthält eine kleine Menge einer anderen, darin leicht löslichen Verbindung, welche bei 115 bis 118° schmilzt und wahrscheinlich als $(NH_2-C_6H_4-CONH-)_2=CH-C_6H_5$ aufzufassen ist. — Wird 1 Thl. m-Amidobenzamid mit 2 Thln. *Helicin* in 10 Thln. warmem Wasser gelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CONH_2 . 2 H_2O$ ab und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen bis gelblichen Blättchen erhalten, die in wasserfreiem Zustande bei 112,5 bis 113° schmelzen und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Salicylaldehyd, m-Amidobenzamid und Glycose gespalten werden. — Werden gleiche Moleküle m-Amidobenzamid und *Isatin* in alkoholischer Lösung gekocht, so bildet sich *Isatamidobenzamid*, $NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C=N-C_6H_4-CONH_2$, welches sich als gelbes schweres Krystallpulver oder bei langsamer Bildung in gröfseren, orangefarbenen Krystallen abscheidet. Es beginnt bei 280° zu schmelzen, zersetzt sich aber gleich darauf. In Wasser und Alkohol ist es wenig löslich. In kochendem Benzaldehyd löst es sich nur schwierig; dabei bildet sich die Verbindung $(C_{15}H_{10}N_3O_2)_2=CH-C_6H_5$, welche aus essigsaurer Lösung durch Alkohol als gelbes Krystallpulver gefällt wird. — Werden die Verbindungen des m-Amidobenzamids mit Aldehyden oder Helicin, mit Anilin erwärmt, so tritt der Anilinrest $C_6H_5-N=$ an den Aldehydrest und Amidobenzamid wird regenerirt. Ebenso, aber schwieriger, wirkt Anilin auf Isatamidobenzamid. Ferner auf *Phtalamidobenzamid* $C_6H_4(-CO-)_2=N-C_6H_4-CONH_2$ unter Bildung von Phenylphtalamid. Phtalamidobenzamid, das Amid der Phtalamidobenzoësäure (1) wird durch Schmelzen von Amidobenzamid (6 Thln.) mit Phtalsäureanhydrid (7 Thln.) und Kry-

(1) Gabriel, JB. f. 1878, 789; Schiff fand den Schmelzpunkt desselben etwas höher als Gabriel, nämlich bei 282 bis 284°

stallisation aus siedendem Alkohol in Bündeln feiner farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 240 bis 241° erhalten.

Nach L. Wolff (1) wird *salicyls. Wismuth* $C_7H_5O_3(BiO)$ am einfachsten erhalten durch Kochen von Wismuthnitrat mit einer concentrirten Lösung von salicyls. Natron. Es ist ein körniges Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech unter Verbreitung von Phenolgeruch schnell verbrennt.

G. Goldschmiedt (2) erhielt durch trockene Destillation von *Trisalicylosalicylsäure* (3), von *Tetrasalicylid* (4), sowie des Reactionsproductes von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicyls. Natron ausschliefslich Phenol, Kohlensäure und *Carbonyldiphenyloxyd* (Schmelzpunkt 172 bis 173°) (5), niemals die von Kraut und Prinzhorn (3) sowie von Märker (6) beschriebene Substanz C_6H_4O. Dasselbe Carbonyldiphenyloxyd wurde neben *Diphenylenoxyd* auch bei erneuter Untersuchung der Destillationsproducte von *p-oxybenzoës. Calcium* (7) aufgefunden. Da es wegen seiner Spaltung in Salicylsäure und Phenol der o-Reihe angehört, so mufs bei der letzteren Bildungsweise, die zur Auffassung des Carbonyldiphenyloxyds als eines Anhydrides des Dioxybenzophenons führt, eine Umlagerung stattfinden.

A. K. Miller (8) hat Seine (9) Untersuchung über *Jodsalicylsäuren* und *Oxysalicylsäuren* auch anderweit veröffentlicht.

Während nach A. Klepl (10) *Salicylsäure* und *p-Oxybenzoësäure* über 220° leicht in Phenol und Kohlensäure zerfallen, schwärzt sich *m-Oxybenzoësäure* bei 300° und darüber, ohne auch

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 508. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 422, 428; Monatsh. Chem. **4**, 121, 127. — (3) Kraut, JB. f. 1869, 564. — (4) Schiff, JB. f. 1872, 539. — (5) Merz und Weith, JB. f. 1881, 519; Richter, daselbst 775; Perkin, dieser JB. S. 984; Klepl, daselbst S. 1142. — (6) JB. f. 1862, 269. Bei der Destillation des Productes aus salicyls. Natron und Phosphoroxychlorid wurde aufser den genannten Körpern noch eine amorphe glasartige Substanz (Märker's „terpentinartiger" Körper?) erhalten. — (7) Goldschmiedt und Herzig, JB. f. 1882, 910. — (8) Ann. Chem. **220**, 113 (aus der Dissertation des Verf. Würzburg 1883). — (9) JB. f. 1882, 911. — (10) J. pr. Chem. [2] **27**, 159.

nur Spuren von Phenol zu liefern. Dieses entsteht auch nicht durch Erhitzen von 2 Mol. Oxybenzoësäure mit 3 Mol. Aetzbaryt auf 350° (wobei die Oxybenzoësäure unverändert bleibt), aber in glatter Reaction beim Erhitzen von 2 Mol. Oxybenzoësäure mit 7 Mol. Aetzbaryt auf 350°.

Derselbe (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Producte der trockenen *Destillation der p-Oxybenzoësäure* ausführlich veröffentlicht. Der in kochendem absolutem Alkohol unlösliche Theil des Destillationsrückstandes $(C_7H_4O_2)_n$ wird *p-Oxybenzid* genannt. Dasselbe wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° in Kohlensäure und Phenol gespalten, wobei vorübergehend p-Oxybenzoësäure zu entstehen scheint. *p-Oxybenzoësulfosäure* $C_6H_3(OH, COOH)SO_3H$ wird dargestellt durch Eintragen von p-Oxybenzid oder entwässerter p-Oxybenzoësäure in 5 Thle. warme Schwefelsäure und Digeriren bis zur vollkommenen Löslichkeit in Wasser; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Sulfosäure in rhombischen Tafeln aus. Das *Barytsalz* $C_6H_3(OH)SO_3CO_2Ba . 4 H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen, es verliert selbst bei 190° nur $3^1/_2$ H_2O. Besonders charakteristisch ist das *saure Kalisalz* $C_7H_5SO_6K . H_2O$, welches in kaltem Wasser noch schwerer löslich ist als Weinstein und deshalb zur Trennung der Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure dienen kann. Es krystallisirt aus warmer wässeriger Lösung in quadratischen Prismen und Tafeln, bei grofser Verdünnung in rechteckigen, quer gerieften Blättchen. Die Sulfosäure stimmt fast in allen Reactionen mit der von Kölle (3) erhaltenen überein. *Phenyl-p-oxybenzoësäurephenyläther* $C_6H_4(OC_6H_5)COOC_6H_5$ wird durch Erhitzen von p-Oxybenzid im heifsen Kohlensäurestrom (weniger rein ohne letzteren) bis auf 400° als Destillat erhalten, welches beim Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, Lösen in kaltem Eisessig, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus 30 procentigem Weingeist ge-

(1) J. pr. Chem. [2] 26, 193. — (2) JB. f. 1882, 909. — (3) JB. f. 1872, 610.

reinigt bildet der Aether weiſse, fettglänzende Schüppchen, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 73 bis 78° und verflüchtigt sich in hoher Temperatur ohne zu sieden und unter Verbreitung des Geruchs nach Phenyläther. Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird Phenol und *Phenyl-p-oxybenzoësäure* $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_4(OC_6H_5)COOH$ gebildet. Letztere krystallisirt aus Chloroform in sargähnlichen, bei 159,5° schmelzenden Prismen. Sie bildet einen flüssigen *Aethyläther* (welcher auch entsteht, wenn man ihren Phenyläther zu ätherificiren versucht) und gut krystallisirende *Alkalisalze*. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie langsam in ein gemischtes Säureanhydrid vom Schmelzpunkt 88° übergeführt, durch Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und *Phenyläther* $(C_6H_5)_2O$ gespalten. Mit gepulvertem Bimsstein gemischt und in einem heiſsen Chlorstrome hoch (bis 400°) erhitzt liefert das *p-Oxybenzid* neben anderen Producten Hexachlorbenzol. Ammoniak wirkt auf dieselbe Mischung schon bei 250° heftig ein unter Bildung von *p-Oxybenzonitril* $C_6H_4(OH)CN$ (Schmelzpunkt 112 bis 113°), Phenol und Kohlensäure. Die letzteren entstehen durch Spaltung von p-Oxybenzoësäure, welche sich aus einem Theile des p-Oxybenzids durch das bei der Bildung des Oxybenzonitrils entstehende Wasser regenerirt ($C_7H_4O_2 + NH_3 = C_7H_5NO + H_2O$). Destillirt man nämlich p-Oxybenzid mit überhitztem Wasserdampf bei 250°, so geht p-Oxybenzoësäure, unter partieller Zersetzung in Phenol und Kohlensäure, über. Beim Destilliren von p-Oxybenzid mit Phosphorchlorid tritt keine erhebliche Einwirkung ein, erhitzt man es aber mit 5 Thln. Phosphorchlorid 6 Stunden lang auf 290 bis 300°, so entsteht *p-Chlorbenzoëtrichlorid* $C_6H_4Cl{-}CCl_3$ (1), welches bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sich heftig zersetzt in Salzsäure und p-Chlorbenzoësäure. — Das p-Oxybenzid ist nur das *Endproduct* der Destillation der p-Oxybenzoësäure;

(1) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **150**, 295 (zum Theil JB. f. 1868, 361).

zunächst bilden sich verschiedene Anhydrosäuren, deren (von der Formel $C_{21}H_{14}O_7$ bereits in der vorläufigen Mittheilung beschrieben ist. Erst mit der in der kochenden Säure plötz eintretenden Trübung nimmt der Gehalt des Rückstandes p-Oxybenzid rasch zu. Um die einfachste jener Säuren, die *Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4(OH)CO-O-C_6H$ COOH darzustellen, unterbricht man die Destillation, wenn p-Oxybenzoësäure etwa 15 Procent an Gewicht verloren kocht den Rückstand mit Chloroform aus, welches eine harz Substanz auszieht, dann mit Wasser, welches p-Oxybenzoësä aufnimmt, endlich mit 50procentigem Alkohol, zur Lösung gesuchten Säure, welche dann durch Verdunsten des Alkol und Umkrystallisiren aus 30grädigem Alkohol gereinigt w Der Rückstand enthält Zweifach-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäu welche daraus durch heifsen absoluten Alkohol ausgezogen w den kann. Die p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure krystallisirt mikroskopischen kurzen Nadeln, schmilzt bei 261°, ist in koch dem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich, Phenoldämpfen in geringer Menge flüchtig. In Alkalien ist leicht löslich, wird aber in solcher Lösung schon in der K bald in Oxybenzoësäure umgewandelt. Durch *gelindes* Erwärm mit Sodalösung wird ein leicht lösliches, in Blättchen krystall rendes *Natriumsalz* $C_{14}H_9O_5Na$ erhalten. Die concentrirte Lösu desselben giebt mit Chlorbaryum sogleich einen Niedersch eines undeutlich krystallinischen wasserfreien *Baryumsa* $(C_{14}H_{19}O_5)_2Ba$; aus dem Filtrat krystallisirt dasselbe, aber st wasserhaltige, Salz in langen, gut ausgebildeten Blättchen. Säure ist also einbasisch. Durch Erhitzen derselben mit Es säureanhydrid (selbst bis 180°) wird nur eine *Monoacetyl bindung* $C_{14}H_9(C_2H_3O)O_5$ erhalten, welche aus Eisessig in Bl chen vom Schmelzpunkt 216,5° krystallisirt und in Alkol Aether, Chloroform etwas, in Alkalien leicht löslich ist (

(1) JB. f. 1882, 909. — (2) Die zum Vergleich dargestellte *Acety oxybenzoësäure* (durch gelindes Erwärmen von Oxybenzoësäure mit Es säureanhydrid) bildet grofse silberglänzende Blätter, vom Schmelzpunkt 1

Mit Alkalien und Erdalkalien bildet sie gut krystallisirende Salze. Die *Zweifach-p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure* $C_{21}H_{14}O_7$ = $C_6H_4(OH)$–CO–OC_6H_4CO–OC_6H_4–COOH schmilzt bei 280°. Sie ist unlöslich in Wasser und Chloroform, schwer in Aether und absolutem Alkohol (in 75 Thln. kochenden, 220 Thln. kalten Alkohols), leicht in Alkalien, kohlens. Alkalien und Ammoniak. Fügt man zu der in Wasser suspendirten Säure genau die zur Lösung erforderliche Menge Natronlauge, so fällt alsbald das *Natriumsalz* $C_{21}H_{13}O_7Na$ in krystallinischen Nadeln aus, die sich in Alkalien leicht lösen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt giebt sie ein *Monoacetylderivat* $C_{21}H_{13}(C_2H_3O)O_7$; dasselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen, bei 230° schmelzenden Nadeln, ist nicht löslich in Chloroform, leicht in Alkalien. Auch diese Säure enthält demnach ein Carboxyl und ein Hydroxyl. Klepl vermuthet, daſs die Rückstände vom Erhitzen der p-Oxybenzoësäure noch complicirtere Säuren enthalten (1) und daſs aus einer derselben sich schlieſslich p-Oxybenzid bildet, in dem das Hydroxyl und Carboxyl *eines* Moleküls sich unter Wasseraustritt neutralisiren. Auch das Destillat enthält auſser Phenol und Wasser noch mehrere Substanzen, nämlich p-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, endlich *p-Oxybenzoësäurephenyläther* $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ (isomer mit der oben beschriebenen Phenyl-p-oxybenzoësäure). Um diesen zu isoliren, entfernt man das Phenol durch Wasserdampf, trocknet den Rückstand und zieht ihn mit Chloroform aus. Durch Umkrystallisiren aus 30 grädigem Alkohol, dann aus Chloroform ge-

löslich in Chloroform, kaum in kaltem, leichter und unter partieller Zersetzung in heiſsem Wasser. — (1) Natronsalze solcher Säuren wurden, wie folgt, erhalten. Eine neutrale concentrirte wässerige Lösung von p-oxybenzoyl-p-oxybenzoës. Natron scheidet beim Kochen ein in heiſsem Wasser unlösliches Natronsalz $C_{56}H_{33}O_{17}Na$ als weiſses krystallinisches Pulver ab ($C_{56}H_{34}O_{17}$ = 8 $C_7H_6O_3$ − 7 H_2O). Löst man Zweifach-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure in kochendem absolutem Alkohol, fügt ein gleiches Volum kochendes Wasser hinzu und eine heiſse verdünnte Sodalösung bis zur Neutralisation, so fällt ein Salz $C_{28}H_{17}O_9Na$ als weiſses, in heiſsem Wasser unlösliches Pulver nieder ($C_{28}H_{18}O_9$ = 4 $C_7H_6O_3$ − 3 H_2O).

reinigt bildet er derbe rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 176°, unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Durch Alkalien wird er gelöst und schon in der Kälte verseift; beim Einleiten von Salzsäure in die kochende alkoholische Lösung wird p-Oxybenzoësäureäthyläther gebildet; durch Acetanhydrid entsteht *Acetyl-p-oxybenzoësäurephenyläther* $C_6H_4(OC_2H_3O)COOC_6H_5$, welcher aus Weingeist in langen, bei 84° schmelzenden Blättchen krystallisirt, in Aether und Chloroform löslich, in kalter Natronlauge dagegen unlöslich ist. — *Salicylsäure* liefert bei wiederholter Destillation neben Phenol und Kohlensäure *Carbonylphenyläther* $C_6H_4(O, -CO-C_6H_4)$ (1), wahrscheinlich durch eine eigenthümliche Wasserabspaltung aus Salicylsäurephenyläther entstanden, der seinerseits aus salicylirter Salicylsäure gebildet sein könnte. Hierfür spricht, dafs das Reactionproduct gleicher Moleküle Salicylsäure und Phosphorchlorid, mit 1½ Thl. Phenol zuerst am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt und dann destillirt, oberhalb 300° reichliche Mengen (20 Proc. der Salicylsäure) Carbonylphenyläther liefert.

Wird nach L. Balbiano (2) ein Gemisch gleicher Theile von *dibromaniss.* Natron und gebranntem Kalk erhitzt, so tritt bei einer gewissen Temperatur eine heftige Reaction unter Erglühen und Verkohlen des Rückstandes ein, während dicke weifse Dämpfe entweichen, die sich zu einer gelblichen krystallinischen Masse von butterartiger Consistenz (etwa 10 Proc. des Natronsalzes) verdichten lassen. Durch Krystallisiren des durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge gereinigten Destillates aus Alkohol wurde *Dibromanissäure-Methyläther* $C_9H_8Br_2O_3$ in kleinen, bei 91,5 bis 92° schmelzenden Prismen erhalten, aus welchem durch Verseifung die gewöhnliche Dibromanissäure entstand. Der Destillationsrückstand enthält kleine Mengen

(1) Merz und Weith, JB. f. 1881, 519; Richter, daselbst, 775; vgl. Perkin, dieser JB. S. 984; Goldschmiedt, daselbst, 1137. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 65.

(4 bis 5 Proc. des Dibromanisates) *Dibrom-p-Oxybenzoësäure* $C_7H_4Br_2O_3$ in Form des Natronsalzes, welche durch wiederholtes Aufkochen mit Wasser, Eindampfen auf ein kleines Volum und Fällen mit Salzsäure gewonnen werden. Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln, welche bei 266 bis 268° unter Zersetzung schmelzen, jedoch bei niederer Temperatur sublimiren. Sie ist fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Aether und Alkohol verschiedener Stärke. Ihr *Calciumsalz* $C_7H_2Br_2O_3Ca . 3 H_2O$ bildet kleine, in kaltem Wasser leicht lösliche, in Alkohol fast unlösliche Tafeln. Durch Natriumamalgam wird die Säure zu p-Oxybenzoësäure reducirt. Die Zersetzung des dibromaniss. Natrons erfolgt also nach der Gleichung $2 C_6H_2Br_2(OCH_3)COONa = C_6H_2Br_2(OCH_3)COOCH_3 + C_6H_2Br_2(ONa)COONa$.

Derselbe (1) hat durch Eintragen von *Dibromanissäure* in 7 bis 8 Thle. auf 30 bis 40° erwärmte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 das von Körner (2) beschriebene *Dibromnitroanisol* $C_6H_2(OCH_{3[1]}, NO_{2[4]}, Br_{[2]}Br_{[6]})$ (Schmelzpunkt 122,5 bis 123,5°) erhalten. Die Reaction verläuft unter Entwicklung von Kohlensäure und giebt eine Ausbeute von 95 bis 100 Proc. der angewendeten Dibromanissäure. Für letztere ergiebt sich die entsprechende Stellung $C_6H_2(OCH_{3[1]}, COOH_{[4]}, Br_{[2]}Br_{[6]})$.

O. Jacobsen und F. Wierss (3) beschreiben einige Derivate der *o-Toluylsäure* (4). Durch Lösen der Säure in überschüssigem Brom und Abdampfen des Broms wird selbst nach längerem Stehen nur ein Theil derselben in *Brom-o-toluylsäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CO_2H_{[2]}, Br_{[3]})$ verwandelt. Zur Reinigung der letzteren wird ihre concentrirte ätherische Lösung durch Petroleumäther mehrmals fractionirt gefällt, wobei die o-Toluylsäure bis zuletzt gelöst bleibt. Die reine *Brom-o-toluylsäure* schmilzt

(1) Riv. chim. med. farm. [illegible], 484. — (2) JB. f. 1875, 337. — (3) Ber. 1883, 1956. — (4) Dieselbe war aus o-Toluidin nach der Methode von Weith gewonnen. Durch Anwendung von frisch reducirtem, oxydulfreiem Kupferpulver konnte die Ausbeute auf 30 Proc. der aus dem Senföl berechneten Menge gesteigert werden.

bei 167° (mit o-Toluylsäure bildet sie ein ziemlich scharf bei 120 bis 122° schmelzendes Gemenge), ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Wasser, aus dem sie in Nadeln krystallisirt, kaum in kaltem und in Ligroïn. Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Die Salze krystallisiren nicht gut. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6BrO_2)_2Ba . 5 H_2O$ bildet warzenförmig vereinigte, leicht lösliche Blättchen, das schwerer lösliche *Calciumsalz* dichte, strahlig krystallinische Krusten, das *Kaliumsalz* einen dicken Syrup. Bei gelindem Schmelzen der Säure mit Kali entsteht die entsprechende *Oxytoluylsäure* (1). Durch Eintragen von o-Toluylsäure in kalte rauchende Salpetersäure oder Erwärmen mit schwächerer (1,4) im Wasserbade wird ein scheinbar homogenes, ziemlich scharf bei 145 bis 146° (2) schmelzendes Gemenge von α- und β-Nitro-o-toluylsäure gewonnen. Zur Trennung wird das Gemisch wiederholt aus heifsem 5 bis 10 procentigem Weingeist krystallisirt, aus welchem sich zuerst die bei 179° schmelzende α-Säure ausscheidet. Aus den leichter löslichen Antheilen wird das Kalksalz dargestellt, umkrystallisirt und daraus die bei 145° schmelzende β-Säure erhalten. *α-Nitro-o-toluylsäure* $C_6H_3(NO_{2[1]}CH_{3[2]}CO_2H_{[3]})$ ist selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Prismen, sehr leicht in Alkohol, mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig. Das *Baryumsalz* bildet feine sehr leicht lösliche Nadeln mit 2 Mol. Wasser, das *Calciumsalz* harte spiefsige, besonders in der Hitze sehr leicht lösliche Nadeln mit 2 Mol. H_2O, das *Kaliumsalz* lange durchsichtige Nadeln mit 1 H_2O. *β-Nitro-o-toluylsäure* $C_6H_3(NO_{2[1]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[5]})$ ist in heifsem Wasser leichter löslich und krystallisirt in ziemlich langen Nadeln. Das *Baryumsalz* ist dem der α-Salze sehr ähnlich und enthält auch 2 H_2O, ebenso das *Calciumsalz*, dessen Löslichkeit mit der Temperatur nicht sehr erheblich zunimmt. *α-Amido-o-toluylsäure* schmilzt bei 196°; sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, aus welchem sie in hübschen

(1) Dieser JB. S. 1149. — (2) Fittig und Bieber, JB. f. 1869, 416; Weith, JB. f. 1873, 616.

kleinen, an der Luft sich bräunenden Prismen krystallisirt, sehr leicht in heifsem Weingeist. *β-Amido-o-toluylsäure* vom Schmelzpunkt 191° ist selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heifsem in warzenförmigen Gruppen kleiner glasglänzender Nadeln, die sich an der Luft bräunen. Die Constitution der α- und β-Verbindungen ergiebt sich aus ihrer Ueberführung in Oxytoluylsäure : die α-Verbindung giebt eine neue Säure, die o-Homo-m-oxybenzoësäure (1, 2, 3) (1), die β- liefert die bekannte, bei 172° schmelzende p-Homo-m-oxybenzoësäure (2). *Dinitro-o-toluylsäure* $C_6H_2(NO_{2[1]}, NO_{2[3]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[5]})$ entsteht sowohl aus α-, wie aus β-Nitro-o-Toluylsäure durch Lösen in einem Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und 24 stündiges Stehen. Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in sehr langen spröden Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. *Sulfo-o-toluylsäure* $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[3]})$ entsteht durch 2 bis 3 stündiges Erhitzen von o-Toluylsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure auf 160° und scheidet sich bei Zusatz von wenig Wasser und Abkühlen auf 0° als weiche, langfaserig krystallinische Masse aus. Das *Baryumsalz* bildet weiche, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehende Krusten, das *Natriumsalz* eine gummiartige hygroskopische Masse. Durch Schmelzen desselben mit Kali wird dieselbe Oxytoluylsäure erhalten wie aus der α-Nitrosäure. *Disulfo-o-toluylsäure* $C_6H_2(SO_3H_{[1]}, SO_3H_{[3]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[5]})$ bildet sich beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit 4 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure, zuletzt auf 170°, ohne erhebliche Bräunung; durch Zusatz von wenig Eis wird ein Theil in mikroskopischen Nadeln ausgeschieden. Das *Baryum-* und *Natriumsalz* sind amorph; letzteres giebt beim Schmelzen mit Kali eine Dioxy-o-toluylsäure, die *Kresorsellinsäure* $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[3]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[5]})$. Diese löst sich sehr leicht in Alkohol und in kochendem Wasser, aus dem sie in langen, harten, glasglänzenden Nadeln krystallisirt, schwer in kaltem (in 116 Thln. bei 0°). Sie schmilzt bei 245° unter Bräunlichfärbung und beginnt gegen

(1) Dieser JB. S. 1150. — (2) JB. f. 1881, 791.

320° zu verkohlen. Ferrisalze färben die wässerige Lösung schwarzbraun und werden dabei reducirt, ammoniakalische Silberlösung wird bei mäfsiger Wärme, alkalische Kupferlösung beim Kochen schnell reducirt. Die Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen auf 90 bis 100° prachtvoll und beständig fuchsinroth (wie die symmetrische Dioxybenzoësäure); die Lösung, welche zwei starke Absorptionsstreifen im Grün des Spectrums zeigt, wird beim starken Verdünnen in gelben Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit intensiv goldgelber Farbe lösen. Das *Baryumsalz* bildet sehr leicht lösliche krystallinische Krusten. Das *Ammoniumsalz* $C_8H_7O_4(NH_4) . 2H_2O$ ist in eiskaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen derben durchsichtigen Prismen, die schon unter 100° verwittern und bei 150 bis 155° alles Wasser und Ammoniak verlieren. Mit seiner concentrirten Lösung giebt Silbernitrat einen krystallinischen, Kupfersulfat allmählich einen hellgrünen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, Blei- und Cadmiumsalze keinen. Die Kresorsellinsäure wird durch stundenlanges Erhitzen mit überschüssigem Barythydrat auf 200° nicht zersetzt, bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220 bis 225° scheiden sich dunkle Flocken *(Homoanthrachryson ?)* ab, deren alkoholische Lösung, mit wenig Alkali versetzt, eine prachtvolle dunkelgrüne Fluorescenz zeigt, durch viel Alkali unter Aufhebung der Fluorescenz intensiv purpurroth wird.

S. Gabriel und O. Borgmann (1) haben *m-Nitrophenylessigsäure* folgendermafsen dargestellt. Durch Lösen von m-Nitrobenzaldehyd in 4 Thln. Natronlauge auf dem Wasserbade unter Schütteln und Ausziehen der mit Wasser verdünnten braunrothen Lösung mit Aether wird *m-Nitrobenzylalkohol* (2) als ein Oel gewonnen (etwa 50 Proc. des Aldehyds). Der bei 100° im Vacuum getrocknete Alkohol wird mit 1 Mol. Phosphorchlorid in kleinen Antheilen versetzt, schliefslich durch Erwärmen auf 100° im Vacuum das Phosphoroxychlorid verflüchtigt.

(1) Ber. 1883, 2064. — (2) Grimaux, JB. f. 1867, 671.

Der bald erstarrende Rückstand ist *m-Nitrobenzylchlorid* $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$, welches unter 30 bis 35 mm Druck bei 173 bis 183° siedet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroïn wird es in hellgelben langen Nadeln vom Schmelzpunkt 45 bis 47° erhalten, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen und auf der Haut schmerzhaftes Brennen verursachen. Durch 2stündiges Kochen des Chlorids mit 8 bis 9 Thln. Alkohol, eben so viel Wasser und $^1/_3$ Thl. Cyankalium am Rückflufskühler und Verdampfen auf dem Wasserbade wird ein unreines öliges Cyanid erhalten und dieses durch 2stündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure in *m-Nitrophenylessigsäure* $C_6H_4(NO_2)_{[1]}(CH_2-COOH)_{[3]}$ verwandelt. Die beim Erkalten ausgeschiedene Säure stellt, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, lange dünne farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 117°. Das *Silbersalz* $C_8H_6NO_4Ag$ wird durch Vermischen heifser Lösungen des Ammonsalzes und von Silbernitrat in farblosen, seidenglänzenden Krystallen gewonnen. Die mit Zinn und Salzsäure dargestellte *m-Amidophenylessigsäure* wird aus ihrer salzs. Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkali in Kryställchen abgeschieden und krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen, bei 148 bis 149° schmelzenden Täfelchen. In analoger Weise wurde aus o-Nitrobenzaldehyd (dem neben m-Nitrobenzaldehyd bei dessen Darstellung entfallenden Oel) *o-Nitrobenzylalkohol* (1) vom Schmelzp. 74° und aus diesem durch Phosphorchlorid unter guter Kühlung *o-Nitrobenzylchlorid* gewonnen. Letzteres krystallisirt aus warmem Ligroïn in derben gelblichen kalkspathähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 48 bis 49°. Die in derselben Weise, wie in der m-Reihe, daraus erhaltene *o-Nitrophenylessigsäure* besafs den Schmelzpunkt 139,5 bis 140°.

J. Heckmann (2) berichtete über *Dinitrophenylacetessigäther*. Während die einfach halogensubstituirten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe auf Natracetessigäther nicht reagiren, ist dies bei *Dinitrobrombenzol* $C_6H_3Br_{[1]}NO_{2[2]}NO_{2[4]}$ der Fall. Da

(1) Friedländer und Henriques, JB. f. 1881, 601. — (2) Ann. Chem. **220**, 128 (aus des Verf. Dissertation, Würzburg 1883).

das Reactionsproduct durch Erhitzen in alkalischen (besonders alkoholhaltigen) Flüssigkeiten weiter zersetzt wird, so ist es vorzuziehen, die Mischung der Ingredienzien (1 At. Na in 10 Thln. absolutem Alkohol gelöst, 1 Mol. Acetessigäther und etwa 1,1 Mol. Dinitrobrombenzol) bei 20 bis 25° sich selbst zu überlassen. Nach 6 bis 7 Tagen ist die alkalische Reaction verschwunden. Man setzt dann Wasser zu, krystallisirt den entstehenden braungelben Niederschlag aus siedendem Alkohol um, löst zur Trennung von etwas unverändertem Dinitrobrombenzol in kalter verdünnter Kalilauge, säuert die schnell filtrirte Lösung an und krystallisirt den Niederschlag mehrmals aus heifsem Alkohol. Aus diesem scheidet sich der *o-p-Dinitrophenylacetessigäther* $C_6H_3[(NO_2)_2, CH(COCH_3)COOC_2H_5]$ in bernsteingelben Blättchen, aus Aether, Benzol oder Chloroform bei langsamem Verdunsten in grofsen, gut ausgebildeten Prismen ab. Er schmilzt bei 94° und zersetzt sich in viel höherer Temperatur mit schwacher Verpuffung. In Aether, Benzol und Chloroform ist er sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser und Ligroïn nicht löslich, dagegen sehr leicht in Alkalien zu rothbraunen Lösungen, aus denen er beim Ansäuern wieder unverändert ausfällt. Durch anhaltendes Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure wird der Aether verseift, jedoch erleidet die freie *Dinitrophenylessigsäure* (Schmelzpunkt 160°), welche mit der aus Phenylessigsäure dargestellten (1) identisch ist, gleichzeitig zum Theil die ebenfalls bereits bekannte (1) Zersetzung in o-p-Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°) (2) und Kohlensäure. — Wird die Umsetzung von Dinitrobrombenzol und Natracetessigäther durch Kochen vollendet, so entsteht, indem sich die Flüssigkeit tief schwarzbraun färbt, neben Dinitrophenylacetessigäther und schwarzen Schmieren ein weifser krystallinischer Körper $C_8H_6N_2O_5$ oder $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit auch in siedendem Alkohol leicht vollkommen rein erhalten werden kann. Er schmilzt bei 150,5°, löst sich kaum in kaltem Alkohol und Ligroïn, wenig

(1) JB. f. 1870, 699; f. 1881, 782. — (2) In der Abhandlung steht — wohl durch einen Schreibfehler — o-m-Dinitrotoluol.

in Aether, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol und Chloroform. In Wasser ganz unlöslich, wird der Körper von Alkalien (nicht von kohlensauren) mit königsblauer Farbe gelöst, durch Säuren (schon Kohlensäure) wieder aus der Lösung abgeschieden. Bei Anwendung concentrirter Alkalilauge entstehen krystallinische Metallverbindungen; zur Gewinnung der *Kaliumverbindung* $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ wird jedoch besser eine Lösung des Körpers in Benzol mit einer unzureichenden Menge alkoholischer Kalilösung geschüttelt und die abgeschiedenen goldig metallisch schimmernden Blättchen mit warmem Benzol gewaschen. Dieselben explodiren beim Erhitzen heftig, sind an der Luft unbeständig und lösen sich in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe. Der weifse Körper entsteht aus der Dinitrophenylessigsäure durch Reduction ($C_{24}H_{18}N_6O_{15}$ $= 3\,C_8H_6N_2O_6 - 3\,O$). Beide Verbindungen, sowie auch der Dinitrophenylacetessigäther, aus dem dieselben entstehen, werden durch fortgesetztes Kochen mit alkoholischer Kalilösung (ebenso auch durch Natriumamalgam, Aetznatron und Zinkstaub u. s. w.) unter gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure und Ammoniak zu schwarzen amorphen, in den gewöhnlichen Medien ganz unlöslichen Körpern reducirt, welche äufserlich grofse Aehnlichkeit mit der Diazooxybenzoësäure (1) besitzen. Zuerst scheint eine Verbindung $C_{21}H_{14}N_3O_{10}$ zu entstehen, deren Lösung in nicht ganz zureichender Natronlauge mit *Silbernitrat* einen schwarzen amorphen, beim Erhitzen heftig explodirenden Niederschlag gab, dann bei längerer Einwirkung ein Körper $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$, dessen *Silbersalz* $C_{48}H_{29}N_6O_{19}Ag_3 . 3\,H_2O$ beim Erhitzen *nicht* explodirt.

O. Jacobsen (2) hat die beiden letzten der 10, der Theorie nach möglichen *Oxytoluylsäuren* und die letzte der sechs *Oxyphtalsäuren* aufgefunden und beschrieben. *β-m-Homosalicylsäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CO_2H_{[2]}, OH_{[3]})$ wird aus Brom-o-toluylsäure (3) durch Schmelzen mit Kali gewonnen. Sie krystallisirt aus

(1) V. Meyer und Michler, JB. f. 1873, 729. — (2) Ber. 1883, 1962. — (3) Dieser JB. S. 1144.

heiſsem Wasser in langen, baumförmig verwachsenen Nadeln, die bei 168° schmelzen und zu glasglänzenden Prismen erstarren. Sie löst sich bei 25° in etwa 700 Thln. Wasser, leicht in heiſsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig. Eisenchlorid färbt ihre Lösung intensiv blauviolett. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei 200° in Kohlensäure und m-Kresol gespalten. Das *Calciumsalz* ist äuſserst leicht löslich und nicht krystallisirbar. *β-o-Homo-m-oxybenzoësäure* $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[3]})$ wird aus α-Nitro-o-toluylsäure, leichter aus Sulfo-o-toluylsäure (1) durch Schmelzen mit Kali erhalten. Sie krystallisirt aus heiſsem Wasser in langen, glasglänzenden, bei 183° schmelzenden Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem, in Alkohol und Aether, wenig in Chloroform. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig. Eisenchlorid erzeugt einen starken hellbraunen Niederschlag. Salzsäure ist bei 200 bis 210° ohne Einwirkung, Destillation mit Kalk liefert ein Kresol, welches in der Kalischmelze Salicylsäure giebt. Das sehr leicht lösliche *Calciumsalz* krystallisirt in Krusten, die aus durchsichtigen spieſsigen Prismen bestehen. Beide vorstehend beschriebenen Oxytoluylsäuren geben beim Schmelzen mit Kali kleine Mengen ein und derselben Oxyphtalsäure. Leichter wird diese gewonnen, indem man zunächst Methoxyphtalsäure darstellt durch Oxydation von *Methoxytoluylsäure* $C_6H_3(OCH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[3]})$. Diese wird aus dem secundären Natriumsalz der β-o-Homo-m-oxybenzoësäure durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° und Verseifen des Productes erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in sehr langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heiſsem viel reichlicher löslich. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Das *Calciumsalz* krystallisirt mit $2H_2O$ in kleinen, nur mäſsig löslichen Prismen. Kaliumpermanganat führt sie in *β-Methoxy-o-phtalsäure* $C_6H_3(OCH_{3[1]}, CO_2H_{[2]}, CO_2H_{[3]})$ über, welche aus der sehr concentrirten Lösung ihrer Salze in mikroskopischen Prismen gefällt wird, sich sehr leicht in Alko-

(1) Dieser JB. S. 1144.

hol, Aether und heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem, kaum in Chloroform und Benzol löst. Sie schmilzt bei 160°, doch beginnt hierbei schon die Umwandlung in ihr *Anhydrid*, welches zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, bei 87° schmilzt und in Nadeln sublimirt. Die Reactionen der Säure stimmen ganz mit denen der α-Methoxy-o-phtalsäure von Schall (1) überein. *β-Oxy-o-phtalsäure* $C_6H_3(OH_{[1]}, CO_2H_{[2]}, CO_2H_{[3]})$ wird aus der methylirten Säure durch gelindes und kurzes Schmelzen mit Kali erhalten. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als α-Oxy-o-phtalsäure (in 5 Thln. bei 17°, noch reichlicher in der Wärme) und krystallisirt daraus in kurzen, derben, harten Prismen, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Schnell erhitzt schmilzt sie gegen 200°, langsam erhitzt viel tiefer, indem sie in das bei 145 bis 148° schmelzende *Anhydrid* und Wasser, zugleich aber auch in Phenol und Kohlensäure zerfällt. Eisenchlorid giebt eine intensiv kirschrothe Färbung. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich und undeutlich krystallinisch, das noch leichter lösliche gummiartige *Calciumsalz* wird erst nach längerer Zeit krystallinisch. Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid einen schmutzig braunrothen Niederschlag, der sich in viel Wasser oder auf Zusatz von etwas Salzsäure mit kirschrother Farbe löst. In der Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt Bleiacetat einen amorphen, Silbernitrat einen amorphen, in viel Wasser löslichen Niederschlag, der beim Kochen Silber abscheidet. Kupfersulfat giebt nur eine grüne Färbung, alkalische Kupferlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. Durch Erhitzen mit Resorcin auf 200° entsteht ein Fluoresceïn. Gegen Schwefelsäure verhält sie sich wie die α-Säure (2). — Schliefslich giebt Jacobsen eine Uebersicht der zehn Oxytoluylsäuren und sechs Oxyphtalsäuren nebst der betreffenden Literatur.

P. H. Broun (3) hat gefunden, dafs die *o-Diazo-m-toluylsäure* [aus der durch Oxydation von Nitro-m-xylol entstehenden

(1) JB. f. 1879, 689. — (2) Baeyer, JB. f. 1877, 765. — (3) Am. Chem. J. 4, 374.

o-Nitro-m-toluylsäure $C_6H_3(NO_{2[1]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]})$ erhalten (1)] beim Kochen mit Alkohol von 99 Proc. nicht m-Toluylsäure, sondern *Aethoxy-m-toluylsäure* $C_6H_3(OC_2H_5, CH_3, COOH)$ liefert. Diese Säure ist schon von Remsen und Kuhara (2) beschrieben, aber nicht als solche erkannt worden. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca . 2 H_2O$ bildet lange weiſse, seidenglänzende Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Dieselbe abnorme Reaction ist schon von Hayduck (3) an der *o-Diazo-p-toluolsulfosäure* beobachtet worden, welche beim Kochen mit Aethyl- resp. Methylalkohol Aethoxy- resp. Methoxy-p-toluolsulfosäure lieferte, sowie von Zander (4) an der *Diazobenzoldisulfosäure*, aus der durch Kochen mit Alkohol Aethoxybenzoldisulfosäure entstand. Wie es scheint steht sie in Zusammenhang mit der o-Stellung der Diazogruppe.

J. Lewkowitsch (5) hat gefunden, daſs die bisher nur in Folge einer Verwechslung mit Amygdalinsäure für optisch activ gehaltene *Mandelsäure aus Amygdalin* in der That linksdrehend ist. Die Säure schmolz bei 132,8° (künstliche bei 118°); 100 Thle. Wasser lösten bei 20° 8,64 Thle. (15,97 Thle. der künstlichen). Das bei 100° getrocknete *Silbersalz* entsprach der Formel $C_8H_7AgO_3$. Für die wässerige Lösung innerhalb der Grenzen q = 91,38 bis q = 97,075 (6) wurde bei 20° gefunden $[\alpha]_D = -212,52 + 0,5777\, q$; für die Lösung in Eisessig von q = 82,50 bis q = 97,00 ergab sich bei 20° $[\alpha]_D = -209,95 + 0,2713\, q$ (7). Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab, auf Zusatz von Borsäure zu.

Derselbe (8) beschreibt in einer weiteren Mittheilung die *Spaltung* der *inactiven Mandelsäure* in eine *rechts* und eine *links* drehende Modification. I. *Spaltung durch Pilze.* Durch das

(1) Die Ueberführung der Nitrosäure in Amidosäure muſs unter Anwendung von so wenig Salzsäure als möglich geschehen; die Darstellung der Diazosäure aus letzterer gelingt nur in sehr verdünnter salpeters. Lösung. — (2) JB. f. 1882, 410. — (3) JB. f. 1874, 708. — (4) JB. f. 1879, 747. — (5) Ber. 1883, 1565. — (6) q = Lösungsmittel in 100 Thln. Lösung. — (7) Im Original steht (wohl durch einen Druckfehler) 0,27139. — (8) Ber. 1883, 1568, 2721.

Wachsthum von *Penicillium glaucum* auf einer sauer reagirenden, inactive Mandelsäure enthaltenden Nährflüssigkeit wird, wie schon (1) angegeben wurde und nunmehr genauer beschrieben wird, *Rechtsmandelsäure* gewonnen. Dieselbe besitzt das gleiche aber entgegengesetzte Rotationsvermögen wie Linksmandelsäure $[\alpha]_D = 212{,}52 - 0{,}5777$ q), sie schmilzt ebenfalls bei 132,8° (corr.) und löst sich zu 8,54 Thln. in 100 Thln. Wasser von 20°. Mit der gleichen Menge Linksmandelsäure gemischt giebt sie eine optisch inactive Säure vom Schmelzpunkt 118°. Durch Vegetation desselben Pilzes *innerhalb* der Nährflüssigkeit, also bei Luftabschlufs, wurde (bisher nur in *einem* Versuche) statt rechtsdrehender linksdrehende Mandelsäure erhalten. Constant ergab sich letzteres Resultat bei dem (anfänglich durch einen Zufall herbeigeführten) Wachsthum von *Saccharomyces ellipsoideus* und, wie es scheint, auch eines *Schizomyzeten* (Vibrio ?) in der Lösung der inactiven Säure, welche für die Zucht des Spaltpilzes neutral sein mufs. II. *Spaltung durch Cinchonin.* Aus einer wässerigen Lösung gleicher Moleküle inactiver Mandelsäure und Cinchonin krystallisirte nach dem Hineinbringen eines Krystalls von rechtsmandels. Cinchonin etwa 4/5 der theoretischen Menge *rechtsmandels. Cinchonins* in prachtvollen, zu Rosetten gruppirten Nadeln; aus der eingedampften und dadurch tief gelb gefärbten Mutterlauge schied sich *linksmandels. Cinchonin* erst nach längerem Stehen im Vacuum und nur in kleiner Menge ab, während weitere Mengen von Linksmandelsäure in Lösung blieben. Beide Salze krystallisiren gleich und sind wasserfrei, das linksmandels. ist in Wasser viel löslicher. Die specifische Drehung des rechtsmandels. Salzes, in Hesse's Chloroformmischung (2 Vol. Chloroform, 1 Vol. Alkohol von 97 Vol.-Proc.) gelöst, ergab sich $[\alpha]_D = +153{,}91$, die des linksmandelsauern $[\alpha]_D = +91{,}64$. Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren besafsen die ihnen zukommende Rotation. Nach dem Vorstehenden besteht eine vollständige Analogie zwischen den Mandelsäuren und den Weinsäuren. Dieselbe zeigt sich auch noch darin, dafs

(1) JB. f. 1882, 923.

nach einer späteren Mittheilung (1) sowohl Links- als Rechtsmandelsäure durch längeres (30 stündiges) Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160° (mehr als 3 bis 4 g Säure dürfen nicht angewendet werden) in inactive Säure vom Schmelzpunkt 117° verwandelt wird, von denen die aus Linksmandelsäure dargestellte vermittelst Cinchonin wieder in ihre Componenten gespalten werden konnte. Es ist auf diesem Wege also die Ueberführung der einen activen Modification in die andere möglich. In Bezug auf die angeknüpften theoretischen Betrachtungen mufs auf das Original verwiesen werden. Die in denselben ausgesprochene Vermuthung, dafs alle künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen, deren eines optisch active Isomere bekannt ist, sich in zwei active Substanzen würden spalten lassen, hat Lewkowitsch (2) zufolge einer weiteren Mittheilung bisher an der *Glycerinsäure* und *Milchsäure* insoweit bestätigt gefunden, als beide Säuren durch Vegetation von Penicillium glaucum in den betreffenden Nährlösungen eine optisch active Lösung gaben und zwar die Glycerinsäure eine linksdrehende, die Milchsäure eine rechtsdrehende.

C. M. Thompson (3) beschrieb die *m-Azophenylglyoxylsäure.* Dieselbe wird aus m-Nitrophenylglyoxylsäure (4) erhalten, indem man ihre durch Kalilauge stets stark alkalisch gehaltene Lösung mit soviel Eisenvitriol zersetzt, dafs der Niederschlag braunschwarz erscheint, dann mit einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure zum Kochen erhitzt. Ein Theil der Azosäure bleibt ungelöst, ein anderer krystallisirt beim Erkalten aus. Ausbeute 50 Proc. Die durch Lösen in Soda und Fällen mit Säure von Eisen befreite Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hell orangegelben Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten, dasselbe bei 100° schnell verlieren und an der Luft in einigen

(1) Ber. 1883, 2721. — (2) Ber. 1883, 2720. — (3) Ber. 1883, 1308. — (4) JB. f. 1879, 703; dafs Claisen und Thompson bei der Reduction der Nitrosäure mit Barythydrat und Eisenvitriol nur Amido- und keine Azosäure erhielten, erklärt sich aus der Schwerlöslichkeit des azophenylglyoxyls. Baryums, welches sich dem Niederschlage von Eisenhydroxyd beimischte und so der Beobachtung entzog.

Stunden wieder aufnehmen. Sie schmilzt schnell erhitzt bei 134,5 bis 135°, wasserfrei annähernd bei 151°. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heifsem leichter löslich; aus der kalten Lösung wird sie durch Mineralsäuren in zarten Nadeln gefällt. In absolutem Alkohol ist die Säure sehr leicht, in absolutem Aether schwer, in Chloroform und Benzol kaum löslich. Mit Benzol und Schwefelsäure giebt sie dieselbe Färbung wie Phenylglyoxylsäure. Gegen Säuren und Alkalien ist sie sehr widerstandsfähig. Die m-Azophenylglyoxylsäure ist eine starke Säure, ihre Salze sind gelb gefärbt und schwer löslich. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung giebt mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* nach einiger Zeit eine gelbe Fällung (mikroskopischer, sternförmig gruppirter Krystalle), mit *Silbernitrat* sogleich eine gelbe flockige Fällung, löslich in Ammoniak, mit neutralem oder basischem *Bleiacetat* und Mercuronitrat sofort eine gelbliche, mit Mercurichlorid keine Fällung. Das *Natrium-* und *Ammoniumsalz* bilden wenig lösliche Warzen. Eine Lösung des letzteren giebt krystallinische Niederschläge mit Zn-, Mn-, Co-, Ni- und Cd-Lösungen, flockige mit Kupfersulfat, Eisenvitriol, Eisenchlorid und Zinnchlorür, ferner die obigen Reactionen der freien Säure. Das *Silbersalz* ist ein orangegelbes, wenig lichtempfindliches Pulver, welches bei schnellem Erhitzen verpufft. Das *Baryumsalz* ist besonders charakteristisch; es bildet ein in Wasser und Essigsäure fast unlösliches orangegelbes Pulver. Aus einer sehr verdünnten heifsen, viel freie Essigsäure enthaltenden Lösung der Säure scheidet es sich auf Zusatz von Chlorbaryum in kleinen sternförmig gruppirten Prismen aus, welche in der Flüssigkeit wie Jodblei glänzen.

O. Prinz (1) hat die *Opiansäure* in der Absicht untersucht, daraus durch Oxydation Körper der Fettreihe abzuleiten, hat aber diesen Zweck nur bei der Methylnoropiansäure und auch da in unvollkommener Weise erreicht. *Salpetrige Säure* ist auf Opiansäure so wirkungslos, dafs sie mit Vortheil zur

(1) J. pr. Chem. [2] 24, 353. Die Abhandlung ist bei der Bearbeitung des JB. f. 1881 übersehen worden.

Reinigung derselben dient. Man löst dazu entweder die rohe Opiansäure (200 g) in möglichst wenig (4 Liter) Wasser und leitet in die beständig im Kochen erhaltene Lösung zwei bis drei Stunden lang einen raschen Strom von salpetriger Säure ein (die beim Erkalten ausgeschiedene Säure ist noch gelblich und kann durch Lösen in wenig heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Zutropfen von Chamäleonlösung bis die rothgelbe Farbe der Lösung in weingelb übergegangen und Erkaltenlassen vollständig weifs erhalten werden), oder man suspendirt sie in Aether, leitet drei Stunden lang möglichst entwässerte salpetrige Säure ein, destillirt die tiefgrüne ätherische Lösung ab und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. *Verdünnte Salpetersäure* führt Opiansäure langsam und unvollständig in Hemipinsäure über. *Salpetersäurehydrat* löst ein gleiches Gewicht Opiansäure unter stürmischer Reaction zur klaren rothen Flüssigkeit, die bei vorsichtigem Erwärmen olivengrün wird und beim Abkühlen zu einer harten gelben Masse erstarrt. Wird dieselbe nach dem Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser in viel heifsem Wasser gelöst, so bleibt ein Körper $C_{10}H_{10}NO_6$ in geringer Menge zurück (derselbe ist auch im Alkohol unlöslich, löst sich in kochender Natronlauge und heifsem Eisessig und krystallisirt aus letzterem in weifsen mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 252°); aus der Lösung scheidet sich *Nitroopiansäure* in lichtgelben glänzenden Prismen aus, während Nitrohemipinsäure in Lösung bleibt. Die Nitroopiansäure $C_{10}H_9(NO_2)O_5$ schmilzt bei 166°. Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_8NO_7)_2Br . 3H_2O$ bildet grofse gelbe Nadeln, das *Kaliumsalz* $C_{10}H_8NO_7K . 3H_2O$ grofse dicke durchsichtige Prismen mit Geradenfläche, das *Natriumsalz* zolllange tiefgelbe, an der Luft verwitternde Prismen. Der *Aethyläther* $C_{10}H_8NO_7 . C_2H_5$, mit Alkohol und Salzsäuregas dargestellt, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°, löst sich auch in heifsem Benzol, sehr leicht in Aether und wird durch Kochen mit Wasser verseift. — Um gröfsere Mengen von *Nitrohemipinsäure* zu erhalten, wird die aus nicht zu wenig

(mindestens 50 g) Opiansäure wie oben hergestellte salpeters. Lösung so lange erwärmt, als noch rothe Dämpfe entweichen, das Product — welches beim Erkalten zu einer fettglänzenden durchscheinenden Masse erstarrt — sogleich in kochendem Wasser (auf 50 g 3 Liter) gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Nitroopiansäure, welche auch jetzt das Hauptproduct ist (30 g), gröfstentheils aus, das Filtrat wird eingedampft (auf $^1/_2$ Liter), stark ammoniakalisch gemacht und mit Chlorbaryum versetzt, worauf sich ganz allmählich *nitrohemipins. Baryt* $C_6H[NO_2, (OCH_3)_2, (COO)_2Ba] . 2 H_2O (2^1/_2 H_2O ? (1))$ in feinen gelben Nädelchen ausscheidet. Die daraus durch Schwefelsäure frei gemachte *Nitrohemipinsäure* $C_{10}H_9(NO_2)O_6 . H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in harten glasglänzenden (monoklinen ?) Säulen, welche bei 105° $^1/_2 H_2O$ verlieren. Sie ist eine starke Säure, ihre Salze sind mit Ausnahme des Baryt- und Bleisalzes in Wasser leicht löslich. Durch Kochen von Nitroopiansäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht sie *nicht*. — Wird die zur Reduction von Nitroopiansäure zu Amidoopiansäure erforderliche Menge Zinnchlorür mit Salzsäure zu einer kochenden Lösung der ersteren gebracht, so erfolgt sehr bald die Ausscheidung weifser Nädelchen, welche die ganze Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Dieselbe Substanz entsteht auch durch Schwefelammonium, sowie beim Schütteln von Nitroopiansäure (1 Mol.) mit Zinn (1 At.) und rauchender Salzsäure in gelinder Wärme und fällt aus der entstandenen Lösung auf Zusatz von Wasser; dagegen wurde durch Kochen der Säure mit Zinn und Salzsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff ein Filtrat erhalten, das beim Eindampfen fast nichts hinterliefs (2). Prinz hält die neue zinn- und chlorfreie Substanz für *Azoopiansäure* $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$. Sie zersetzt sich bei 184° ohne zu schmelzen, löst sich ziemlich leicht in 80 procentigem Alkohol, leicht in Alkalien, nicht in

(1) Die Zusammenstellung und Berechnung der Analyse enthält mehrere Fehler, so dafs die Formel zweifelhaft bleibt. *H. S.* — (2) Es ist nicht zu ersehen, ob sich unter diesen Umständen Azoopiansäure überhaupt nicht *gebildet* hatte.

verdünnten Säuren. Rauchende Salzsäure löst sie reichlich und giebt beim Verdunsten über Kalk sternförmig gruppirte Prismen der salzs. Verbindung, welche aber beim Trocknen über Schwefelsäure alle Salzsäure verlieren. Aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung beim Verdunsten wieder aus. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Frisch gefälltes Eisenoxydul wird durch die Verbindung in Eisenoxyduloxyd verwandelt. Durch Lösen der Azoopiansäure in Barytwasser, Behandlung mit Kohlensäure u. s. w. wird das *Baryumsalz* $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Ba . 6H_2O$ in feinen verfilzten Nadeln (einmal in grofsen durchsichtigen Tafeln) erhalten. Kocht man die Lösung desselben mit überschüssigem Barytwasser, so scheidet sich ein anderes Salz als feinkrystallinisches unlösliches Pulver von der Farbe und dem Glanz des Goldes aus. Die Abscheidung der Säure aus diesem durch verschiedenartige Behandlung mit Schwefelsäure gelang nicht; stets enthielt das Filtrat ein schwefelsaures, mitunter in grofsen Prismen krystallisirendes Salz, dessen verdünnte Lösung durch Eisenchlorid erst gelb, dann gelbroth, tief blutroth gefärbt wurde (*Amidohemipinsäure*? Die Analyse des Barytsalzes stimmte annähernd dazu). — Auf Zusatz von Kaliumchlorat zu einer Lösung von Opiansäure in heifser coucentrirter Salzsäure scheiden sich alsbald Flocken von *Monochloropiansäure* $C_{10}H_9ClO_5$ aus. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Das Ammonsalz giebt mit den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum und den meisten Schwermetallsalzen krystallinische Niederschläge. Durch weitere Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali bildet sich Dichloropiansäure, endlich *Chloranil*. Bromwasser fällt aus kochender Opiansäurelösung *Monobromopiansäure* $C_{10}H_9BrO_5$ in weifsen mikroskopischen, bei 192° schmelzenden Nadeln. — Zur Darstellung von *Methylnoropiansäure* leitet man zwei Tage lang durch eine auf 100° erhitzte Lösung von Opiansäure (50 g) in Salzsäure (600 g) Chlorwasserstoff, dampft auf $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ des Volums ein, löst die beim Erkalten ausgeschiedene Säure in Wasser, neutralisirt genau mit Ammoniak und fügt Chlorbaryum zu, wodurch ein braunes

Niederschlag ausfällt. Man filtrirt und setzt zum Filtrat grofse Mengen Chlorbaryum und Ammoniak, worauf es durch Ausscheidung des Baryumsalzes $C_9H_6O_5Ba . H_2O$ zu einer gelblichgrünen, bei längerem Stehen unter Wasser körnig werdenden Gallerte gesteht. Durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird die Methylnoropiansäure in dicken Prismen oder in Blättchen von verschiedenem Wassergehalt gewonnen, welche an der Luft verwittern. Bei 100° entwässert schmilzt sie bei 154°. Beim Eintragen von (2 bis 3 Thln.) Kaliumchlorat in eine Lösung der Säure in kalter concentrirter Salzsäure scheidet sich *Monochlormethylnoropiansäure* $C_6HCl(OH, OCH_3, CHO, COOH)$ aus, welche aus heifsem Wasser in grofsen glänzenden, bei 206° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei weiterer Einwirkung bildet sich Chloranil. Durch salpetrige Säure wird Methylnoropiansäure bei Ausschlufs von Wasser zu Oxalsäure oxydirt. — Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Opiansäure, das entstehende Chorid konnte jedoch nicht isolirt werden. Wird es durch Eiswasser von den beigemischten Phosphorchloriden befreit und in ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt, so entsteht an Stelle des erwarteten Aldehyds *Mekonin*. Hemipinsäure giebt auch mit überschüssigem Phosphorchlorid nur das Anhydrid.

R. Wegscheider (1) hat das durch längeres (etwa sechsstündiges) Erhitzen der *Opiansäure* auf 180 bis 190° entstehende Anhydrid, welchem Matthiessen und Wright (2) die Formel $C_{40}H_{38}O_{19}$ $(= 4 C_{10}H_{10}O_5 - H_2O)$ zuschreiben, näher untersucht. Das zunächst erhaltene klebrige braungelbe Harz wird zerkleinert und in viel kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid (circa 40 Proc.) in zarten weifsen Nadeln ab, welche der Formel $C_{30}H_{28}O_{14}$ $(= 3 C_{10}H_{10}O_5 - H_2O)$ entsprechen und daher als *Triopianid* bezeichnet werden. Die Mutterlaugen enthalten unveränderte Opiansäure. Das

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 691; Monatsh. Chem. **4**, 262. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 65.

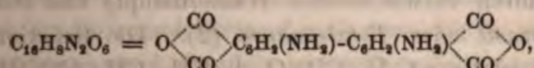
durch Umkrystallisiren gereinigte Triopianid schmilzt bei 225 bis 227°, löst sich sehr leicht in Essigäther und Chloroform, leicht in Eisessig, Benzol u. s. w., nicht in kaltem Wasser und kalten Alkalien, ist daher keine Säure. Durch Erhitzen mit Kalihydrat und etwas Wasser wird es glatt in *Mekonin* und *Hemipinsäure* gespalten ($2 C_{30}H_{28}O_{14} + 2 H_2O = 3 C_{10}H_{10}O_4 + 3 C_{10}H_{10}O_6$), durch Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge in Opiansäure zurückgeführt. Es besitzt daher wahrscheinlich die Formel $C_6H_2[(OCH_3)_2$, $COH]CO-O-CH(OH)C_6H_2(OCH_3)_2CO-O-COC_6H_2(OCH_3)_2COH$. Durch Einwirkung von Brom auf Triopianid werden hauptsächlich *Monobromopiansäure*, daneben kleine Mengen eines höher (bei 250 bis 251°) schmelzenden Körpers erhalten, welcher bei längerem Kochen mit Kalilauge Bromopiansäure giebt und daher wahrscheinlich ein bromirtes Triopianid ist. Die *Monobromopiansäure* $C_{10}H_9BrO_5$ ist mit der von Prinz (1) beschriebenen identisch. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig vereinigten kleinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 204°, ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, kaum in Petroleumäther. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_8BrO_5)_2Ba . H_2O$ bildet krystallinische, sehr leicht lösliche Krusten; es wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich oberhalb 130°. Lösliche Salze bildet die Säure ferner mit Ammoniak, Silber, Kupfer, Blei, Nickel und Quecksilberoxyd. Concentrirte Salpetersäure löst Triopianid ohne Veränderung, ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen unter Bildung eines bei 248 bis 249° schmelzenden Nitroproductes.

C. Gräbe und Schmalzigaug (2) haben zur Entscheidung der Frage, ob es zwei Reihen von *Phtalsäureäthern* gebe, entsprechend den Formeln $C_6H_4(COOR)_2$ und $\overline{O-CO-C_6H_4-C}(OR)_2$, Phtalsäureäthyl- und -methyläther dargestellt : 1) aus phtals. Silber und Jodalkyl; 2) aus Phtalylchlorid und Natriumäthylat

(1) Dieser JB. S. 1158. — (2) Ber. 1888, 860.

resp. -methylat; 3) aus Phtalsäure (oder Anhydrid) durch Salzsäure und Alkohol. Die nach allen drei Methoden dargestellten *Aethyläther* zeigten denselben Siedepunkt (294° bei 734 mm Druck) und dieselbe Dichte, die *Methyläther* destillirten sämmtlich bei 280° (Druck 734 mm), aber der nach Methode 1) dargestellte hatte bei 13,5° das spec. Gewicht 1,2101, bei 16° 1,2058 (auf Wasser von derselben Temperatur bezogen), der nach 2) und 3) dargestellte dagegen bei derselben Temperatur 1,2022 resp. 1,1974. Noch gröſsere Unterschiede zeigten die *Tetrachlorphtalsäureäthyläther* $C_6Cl_4O_4(C_2H_5)_2$, indem der nach Methode 1) dargestellte Aether (wahrscheinlich $C_6Cl_4(CO_2C_2H_5)_2$) groſse, bei 60° schmelzende Säulen, der nach Methode 2) erhaltene ($\overline{O-CO-C_6Cl_4-C}(OC_2H_5)_2$?) bei 124° schmelzende Tafeln darstellte.

Wird nach A. Claus und G. Hemmann (1) *Azophtalsäure* mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür gekocht, so verwandelt sie sich in ein voluminöses hellgelbes Pulver von *Benzidintetracarbonsäureanhydrid* :



$$C_{16}H_8N_2O_6 = O\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(NH_2)\text{-}C_6H_2(NH_2)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O,$$

ohne daſs etwas in Lösung geht. Aus der Lösung seines Kaliumsalzes (siehe unten) wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Es schmilzt erst über 360° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure ein gelblichweiſses, aus sehr zarten biegsamen Nadeln bestehendes Sublimat liefert. (Dasselbe schmilzt, aus Aether oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 283°, besitzt die Formel $C_{14}H_8N_2O_2$ und kann als ein Anhydrimid, etwa von der Formel $\overline{NH-CO-C}_6H_3-\overline{C_6H_3-CO-NH}$, aufgefaſst werden.) Dampft man eine ammoniakalische Lösung des Anhydrids ein, bis sich letzteres abzuscheiden beginnt, löst das abgeschiedene durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und läſst stehen, so

(1) Ber. 1883, 1759.

krystallisirt ein *saures Ammoniumsalz* $C_{16}H_9N_2O_7(NH_4)$ in durchsichtigen gelben Prismen. Durch Kochen des Anhydrids mit kohlens. Kali bis zu neutraler Reaction und Krystallisiren wird das *saure Kaliumsalz* $C_{16}H_8N_2O_7K_2 . 5 H_2O$ in grofsen gelben Säulen erhalten, welche an der Luft verwittern und bei 110° entwässert werden. Das entsprechende *Natriumsalz* $C_{16}H_8N_2O_7Na_2$ wurde bisher nur in grofsen schwammartigen Aggregaten mikroskopischer Nädelchen erhalten. Durch doppelte Umsetzung aus diesen Salzen wurden dargestellt das *saure Silbersalz* $C_{16}H_8N_2O_7Ag_2$, ein hellgelbes, am Lichte und beim Erwärmen im feuchten Zustand sich schnell zersetzendes Pulver und das *saure Bleisalz* $C_{16}H_8N_2O_7Pb$, ein schwefelgelbes amorphes Pulver. Von *neutralen* Salzen wurde bisher nur ein *Silbersalz* $C_{16}H_6N_2O_8Ag_4$ isolirt und zwar durch Fällung mittelst Silbernitrat aus einer Lösung des Anhydrids in Ammoniak, welche so lange gestanden hatte, bis sie nicht mehr nach Ammoniak roch.

Nach E. Drechsel (1) löst sich gepulvertes Glycocoll (1 Thl.) in schmelzendem Phtalsäureanhydrid (2 Thln.) unter Aufbrausen (durch entweichenden Wasserdampf) und Bildung von *Phtalylglycocoll* oder *Phtalursäure* (2). Die Reaction ist eine vollständig glatte : $C_6H_4(CO)_2O + NH_2-CH_2-COOH = C_6H_4(CO)_2N-CH_2-CO_2H + H_2O$. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrte Product wird durch Lösen in heifsem Wasser und Erkalten in dünnen langen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Nadeln erhalten. Das Phtalylglycocoll zeichnet sich durch sein Krystallisationsvermögen, sowie durch die grofse Verschiedenheit seiner Löslichkeit in heifsem und kaltem Wasser aus. Auch in Alkohol ist es löslich, schwer in Aether, durch welchen man dasselbe aber von anhängender Gelbfärbung befreien kann. Es schmilzt bei 191 bis 192° und erstarrt bei 156° unter beträchtlicher Contraction. Höher erhitzt giebt es ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, etwas Kohle und Geruch nach

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 418. — (2) Der Name *Phtalursäure* ist bereits von Piutti (JB. f. 1882, 392) für eine andere Verbindung $C_6H_4(COOH)CO-NH-CO-NH_2$ gebraucht. *H. S.*

Benzonitril. Gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich wie Hippursäure. Die Salze krystallisiren zum Theil sehr schön. Das *Natriumsalz* zeigt grofse flache Prismen oder kleine glänzende Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_6NO_4)_2Ca . 2H_2O$ krystallirt zuerst in sehr dünnen, flachen, später dicker werdenden Prismen. Das *Platodiammoniumsalz* $(C_{10}H_6NO_4 . NH_3)_2Pt$ krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem es leicht löslich ist, in farblosen, stark lichtbrechenden gröfseren Prismen oder in kleinen Nadeln. *Kupfersalz* $(C_{10}H_6NO_4)_2Cu . 3H_2O$; schnell ausgeschieden (aus concentrirter warmer Lösung des Natronsalzes durch Zusatz von Kupfersulfat) licht himmelblaue seidenglänzende flache mikroskopische Prismen, langsam: rhombische Tafeln. Erhitzt giebt es ein aus langen Nadeln bestehendes Sublimat, welches weder Benzoësäure noch Phtalsäureanhydrid ist. Das *Magnesiumsalz* wird nur aus ganz neutraler Lösung und zwar zuerst als amorph erstarrender Syrup erhalten, der später krystallinisch wird. Das *Kobalt-*, *Manganoxydul-*, *Cadmium-* und *Zinksalz* krystallisiren in schönen Tafeln und Prismen, weniger gut das *Nickel-*, *Blei-* und *Silbersalz*, welches letztere sich am Lichte schwärzt. *Leucin* löst sich in geschmolzenem Phtalsäureanhydrid ebenfalls unter Entweichen von Wasser, doch tritt gleichzeitig Amylamingeruch auf. *Taurin* löst sich auch in siedendem Phtalsäureanhydrid nicht.

A. Piutti (1) hat im Anschlufs an die auf S. 1134 besprochene Untersuchung von H. Schiff das Verhalten des *Anilins* gegen *Phtalamidobenzoësäure* studirt und gefunden, dafs auch in diesem Falle Amidobenzoësäure regenerirt wird, unter Bildung gröfserer Mengen von *Phtalanil* (Phenylphtalimid). Da die Phtalamidobenzoësäure auch beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und Phtalanil zerfällt, so blieb zu untersuchen, ob die Phtalanilbildung in ersterer Reaction (bei der allerdings keine Kohlensäure auftritt) der Einwirkung des Anilins zuzuschreiben sei. Dies wurde dadurch bestätigt, dafs p-Toluidin sich mit der Phtalamidobenzoësäure in *p-Tolylphtalimid* $C_6H_4(-CO-)_2{=}N-C_6H_4$

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 329; Ber. 1883, 1319.

$-CH_3$ (bei 201 bis 202° schmelzende Krystalle) umsetzt und ebenso mit Ammoniak in Phtalimid, welches als *Argentammonium-phtalimid* $C_6H_4(-CO-)_2NAg . NH_3$ analysirt wurde. Die Umsetzung von Anilin mit Phtalamidobenzoësäure ist, abgesehen von der Bildung verschiedenartiger Nebenproducte, stets unvollständig; der Grund hiervon ist, dafs die Umsetzungsproducte, Phtalanil und Amidobenzoësäure, wieder Phtalamidobenzoësäure und Anilin zurückbilden, so dafs ein Gleichgewichtszustand zwischen den Producten der entgegengesetzt verlaufenden Reactionen eintritt. Dasselbe gilt für Phtalimid resp. Ammoniak. — Bei längerem Kochen von Amidobenzoësäure mit überschüssigem Anilin bildet sich das schon von Engler und Volkhausen (1) durch Reduction des m-Nitrobenzanilids erhaltene *m-Amidobenzanilid* $NH_2-C_6H_4-CO-NHC_6H_5$, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 129° (nicht 114°) gefunden wurde. Dasselbe giebt mit Furfurol eine prachtvoll rothe Verbindung. Es findet sich unter den Producten der Reaction zwischen Anilin und Phtalamidobenzoësäure. Wird es mit Anilin auf circa 200° erhitzt, so bilden sich verschiedene *Anhydride der Amidobenzoësäure*, ein in kochendem Alkohol (etwas auch in Benzol, Chloroform und Aether) lösliches vom Schmelzpunkt 225° : das *Amidobenzoïd* $\overline{NH-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-CO}$ (2) und ein darin, sowie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches isomeres, welches ein weifses Pulver darstellt und jedenfalls ein *Polyamidobenzoïd* ist. Beide geben beim Erwärmen mit starker Kalilauge Amidobenzoësäure. Beim Schmelzen von Amidobenzanilid mit Phtalsäureanhydrid bei 120 bis 130° entsteht in glatter Reaction *Phtalamidobenzanilid* $C_6H_4=(-CO-)_2=N-C_6H_4-CO-NHC_6H_5$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten kleiner Prismen vom Schmelzpunkt 207 bis 209°. *Phtalimid* geht beim Erhitzen mit Anilin vollständig in *Phtalanil* über, während

(1) JB. f. 1875, 674. — (2) Dasselbe kann als Anhydrid der von Harbordt (JB. f. 1862, 260) dargestellten Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_3$ angesehen werden.

Ammoniak entweicht; umgekehrt wird Phtalanil auch bei höherer Temperatur durch trockenes Ammoniak, oder durch trockene Destillation mit Salmiak nicht angegriffen.

Derselbe (1) hat die Einwirkung einiger secundärer *Monamine* auf *Phtalsäureanhydrid* untersucht. Sie verläuft theils nach der Gleichung $C_6H_4(CO)_2O + NH(C_nH_m, C_{n'}H_{m'}) = C_6H_4(COOH)CO{-}N(C_nH_m, C_{n'}H_{m'})$, theils nach $C_6H_4(CO)_2O + 2\,NH(C_nH_m, C_{n'}H_{m'}) = C_6H_4(CO)_2[N(C_nH_m, C_{n'}H_{m'})]_2 + H_2O$. Durch Auflösen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in 2 Mol Aethylanilin (2) bildet sich *äthylphenylphtalamins.* Aethylanilin, aus welchem durch Behandlung mit Salzsäure und Aether die freie Säure $C_6H_4(COOH)CON(C_2H_5, C_6H_5)$ als ein farbloses Oel gewonnen wird. Durch concentrirte Salzsäure wird sie in Phtalsäure und salzs. Anilin zerlegt. Das *Kupfersalz* $(C_{16}H_{14}NO_3)_2Cu$ wird aus der Lösung der Säure in der eben erforderlichen Menge Ammoniak durch Kupferacetat als hellblaues Pulver gefällt, das unter siedendem Wasser zu einem grünen Harz zusammenschmilzt. Beim Erhitzen wird es in Aethylanilin und Phenylphtalimid zersetzt. Das *Baryumsalz* ist amorph, ziemlich löslich in Wasser, das *Silbersalz* ein käsiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag. Das *Aethylanilinsalz* ist ein unkrystallisirbares Harz, das sich in Alkohol ziemlich, in Wasser wenig und zwar in warmem weniger als in kaltem löst; über 200° erhitzt verliert es Wasser unter Bildung von *Aethylphenylphtaleïn* $C_8H_4O_2[N(C_2H_5, C_6H_5)]_2$. Dieses krystallisirt aus Aether in mehrere Centimeter langen cölestinähnlichen Krystallen, die bei 140 bis 141° schmelzen und sich nicht in Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Es wird durch Kali erst beim Schmelzen zersetzt. Bei 300° zersetzt es sich theilweise, bildet sich aber aus den Zersetzungsproducten wieder.

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 542. — (2) Zur Reinigung des angewandten Aethylanilins, welches o-Toluidin, Aethyltoluidin und Diäthylanilin enthielt, wurde dasselbe wiederholt mit je 1/20 der zur Umsetzung des Ganzen nöthigen Menge Phtalsäureanhydrid behandelt und hierbei gleichzeitig die weiter beschriebenen Toluidinderivate erhalten.

Aethyl-(o?)-toluidinphtaleïn $C_8H_4O_2[N(C_2H_5, C_7H_7)]_2$, gelegentlich der Reinigung des Aethylanilins erhalten (vgl. die Anmerk. auf voriger Seite), bildet eine amorphe, in Salzsäure und concentrirter Kalilauge unlösliche Masse. *Diphenylphtalaminsäure* $C_6H_4(COOH)CON(C_6H_5)_2$ wird erhalten, indem man Diphenylamin und Phtalsäureanhydrid zusammenschmilzt, allmählich auf 250° erhitzt und hierbei eine Stunde erhält; man löst das Product in wenig heifsem Alkohol, fügt Ammoniak hinzu, filtrirt von dem hierdurch gefällten Diphenylamin und verdunstet das Filtrat, wobei sich die neue Verbindung in Krusten ausscheidet. Der Rest wird aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser und zuletzt Salzsäure ausgeschieden. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in grofsen harten Warzen oder in kleinen verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Sie giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure nicht die Diphenylaminreaction. Das *Silbersalz* $C_{20}H_{14}NO_3Ag$ ist ein weifser, lichtempfindlicher, das *Kupfersalz* ein hellblauer Niederschlag. Mit Diphenylamin schmilzt die Säure zu einer amorphen Masse zusammen, die oberhalb 300° sehr allmählich unter Wasserverlust in *Diphenylaminphtaleïn* $C_8H_4O_2[N(C_6H_5)_2]_2$ übergeht. Dasselbe bildet sich auch direct durch Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Diphenylamin und wird durch Krystallisiren aus Aether, dann aus Alkohol in langen, glänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 238 bis 238,5° erhalten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure schön violett gefärbt. Mit Salpetersäure liefert es ein Nitroproduct, das aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisirt und sich mit Alkalien tief roth färbt. Es ist identisch mit der von Lellmann (1) aus Phtalylchlorid erhaltenen Verbindung. —

(1) JB. f. 1882, 549. Aus dieser Identität und der unsymmetrischen Formel des Phtalylchlorids $C_6H_4(CO)COCl_2$ schliefst Piutti auf die Phtaleïnnatur der obigen und der übrigen analogen Verbindungen, welche aber auch durch die Eigenschaften derselben bestätigt werde.

Phtalsäureanhydrid löst sich in *Piperidin* unter starker Erhitzung, weshalb man kühlen mufs. Bei Anwendung gleicher Moleküle ist das Product eine weifse Krystallmasse, die aus piperylenphtalamins. Piperidin und freier Phtalsäure besteht. Durch Behandlung derselben mit Aether unter Zusatz von etwas Wasser geht freie *Piperylenphtalaminsäure* $C_6H_4(COOH)CONC_5H_{10}$ in die ätherische, saures phtals. Piperidin in die wässerige Lösung. Die erstere bildet ein dickes farbloses Oel, etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Das *Kupfersalz* $(C_{13}H_{14}NO_3)_2Cu$ wird durch doppelte Zersetzung als hellblauer Niederschlag erhalten. Durch mehrstündiges Erhitzen des sauren phtals. Piperidins auf 210° wird unter Entweichen von Phtalsäureanhydrid hauptsächlich *Piperylenaminphtaleïn* $C_8H_4O_2(NC_5H_{10})_2$ (1) erhalten. Da dieses ein unkrystallisirbares Oel ist, so konnte es von beigemischter Phtalsäure nur durch wiederholtes Lösen in concentrirter Kalilauge und Abkühlen der Lösung mit Eis, wodurch es sich abscheidet, gereinigt werden. Aus piperylenphtalamins. Piperidin entsteht die Verbindung erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit einem wasserentziehenden Mittel (Strontiumchlorid) auf 200°. Die ätherische Lösung des Phtaleïns giebt mit Brom eine rothe, anfangs ölige, später in glänzenden Prismen krystallisirende Ausscheidung eines *Dibromids* $C_8H_4O_2(NC_5H_{10})_2Br_2$, welches schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol ein wenig zersetzt wird. Gegen *Coniin* verhält sich Phtalsäureanhydrid ganz wie gegen Piperidin. *Conylenphtalamins. Coniin* wird einfacher durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Coniin als eine harzige Masse erhalten, aus deren wässerig-alkoholischer Lösung durch Salzsäure die freie *Conylenphtalaminsäure* $C_6H_4(COOH)CONC_8H_{16}$ in farblosen, bei 155° schmelzen-

(1) Aus alkoholischen Löungen von Phtalsäureanhydrid und Piperidin wird nicht, wie R. Schiff (in der JB. f. 1879, 787 besprochenen Abhandlung) angiebt, Phtalylpiperid, sondern piperylenphtalamins. Piperidin erhalten. Hierzu stimmt auch die Analyse des von Schiff daraus dargestellten Tetrabromids besser als zu Dessen Formel.

den Nadeln abgeschieden wird. Dieselbe bräunt sich beim Aufbewahren und zersetzt sich partiell beim Umkrystallisiren aus kochendem verdünntem Alkohol. In Wasser und Aether ist sie wenig löslich, etwas leichter in Benzol. Das *Kupfersalz* $(C_{16}H_{20}NO_3)_2Cu$ ist ein hellgrüner Niederschlag. *Conylenaminphtaleïn* $C_8H_4O_2(NC_8H_{16})_2$ bildet sich aus conylenphtalamins. Coniin erst oberhalb 210° und wird nach der Reinigung als amorphe feste Masse erhalten, deren ätherische Lösung mit Brom ein rothgefärbtes Additionsproduct giebt. — *o-Tolylphtalimid* $C_8H_4O_2{=}N(C_6H_4{-}CH_3)$ wurde gelegentlich der Reinigung des Aethylanilins (siehe S. 1165 Note 2), sowie auch direct mit o-Toluidin erhalten. Dasselbe bildete Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 179°.

L. P. Kinnicutt und G. M. Palmer (1) haben im Anschlufs an die Untersuchung der α-Phenyltribrompropionsäure (2) nun auch die *β-Phenyltribrompropionsäure* näher studirt. Dieselbe wird erhalten, indem man β-Monobromzimmtsäure unter einer Glocke so lange (etwa einen Tag) neben der berechneten Menge Brom verweilen läfst, bis alles absorbirt ist. Ein Zerfliefsen der Säure wurde dabei im Gegensatz zu Glaser (3) nicht beobachtet, auch lag der Schmelzpunkt des aus Chloroform umkrystallisirten Productes nicht bei 45 bis 48°, sondern bei 151°. Die β-Phenyltribrompropionsäure $C_9H_7Br_3O_2$ ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird sie mit Wasser gekocht, so beginnt sofort eine, in einigen Stunden sich vollendende Zersetzung in *Dibromstyrol*, *α-Monobromzimmtsäure* und *Phenyldibrommilchsäure*. Das *Dibromstyrol* $C_8H_6Br_2$ ist mit Wasserdampf flüchtig und siedet selbst unter geringer Bromwasserstoffentwickelung bei 253 bis 254°; es verbindet sich mit dampfförmigem Brom zu *Dibromstyroldibromid* $C_8H_6Br_4$, einer zähen, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslichen Flüssigkeit, welche sich schon bei geringer Erwärmung zu zersetzen beginnt. Die *Phenyldibrommilchsäure*

(1) Am. Chem. J. 5, 383. — (2) JB. f. 1882, 985. — (3) Ann. Chem. Pharm. 143, 334.

$C_9H_8Br_2O_3$ schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 184°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, weniger in Chloroform und nur unbedeutend in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

O. Jacobsen und H. Meyer (1) haben die von *Pseudocumol* sich ableitenden *Sulfamin-* und *Oxysäuren* untersucht (2). Durch Erhitzen von *Pseudocumolsulfamid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, SO_2NH_{2[5]})$ mit Chromsäuremischung oder verdünnter alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat entsteht als erstes wesentliches Oxydationsproduct *Sulfaminxylylsäure* $C_6H_2(CO_2H_{[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, SO_2NH_{2[5]})$. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 268°, ist in Alkohol sehr leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem kaum löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in leicht löslichen derben, glasglänzenden rhombischen Tafeln, das *Ammoniumsalz* in zarten kleinen Nadeln, das *Baryumsalz* (mit $2^1/_2H_2O$?) nur schwierig und undeutlich aus der syrupösen Lösung; das *Calciumsalz* trocknet zu einer zähflüssigen Masse ein. Durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 210° wird neben etwas m-Xylol reine *Xylylsäure* (Schmelzpunkt 126,5°) erhalten, ebenso durch Schmelzen mit Kali. Durch weitere Behandlung des sulfaminxylyls. Kali's (1 Thl.) mit heifser Lösung von übermangans. Kali (2 Thln.) wird *Sulfaminxylidinsäure* $C_6H_2(CO_2H_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[4]}, SO_2NH_{2[5]})$ erhalten. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich beim Uebersättigen mit Salzsäure nur etwas unveränderte Sulfaminxylylsäure ab; die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Salzsäure verrieben und mit Aether ausgeschüttelt. Die mittelst des Baryumsalzes gereinigte Säure krystallisirt aus der heifsgesättigten wässerigen Lösung in kleinen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in Prismen. Sie ist selbst in kaltem Wasser ziemlich löslich, äufserst leicht in Alkohol und Aether (daraus nicht krystallisirbar). Sie schmilzt unter beginnen-

(1) Ber. 1883, 190. — (2) Vgl. Jacobsen, Sulfamin- und Oxysäuren des Mesitylens, JB. f. 1881, 817.

der Zersetzung bei 295 bis 300°. Das *Baryumsalz* $C_9H_7NSO_6Ba$ wird durch Verdampfen seiner Lösung als krystallinisches, sehr schwer lösliches Pulver, durch langsames Verdunsten in kleinen sternförmig vereinigten Prismen mit $2^1/_2$ Mol. Wasser erhalten. Die Sulfaminxylidinsäure erfordert zur Neutralisirung 2 Aeq. Alkali, so dafs sie keine Anhydrosäure zu bilden scheint. Ihre Fällungsreactionen gleichen denen der Sulfaminuvitinsäure. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° wird reine Xylidinsäure, durch Schmelzen mit Kali *Oxyxylidinsäure* $C_6H_2(CO_2H_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[4]}, OH_{[5]})$ erhalten. Diese ist auch in heifsem Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt sie in mikroskopischen derben Prismen, welche schnell erhitzt im Capillarrohr bei 285 bis 290° unter starker Zersetzung schmelzen. Das Baryumsalz giebt, mit Kalk destillirt, p-Kresol. Das *neutrale Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar; aus mäfsig concentrirter Lösung desselben wird durch Essigsäure ein körniges *saures Salz* abgeschieden. Das *Zinksalz* ist in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer löslich. Die Fällungsreactionen sind denen der Oxyuvitinsäure sehr ähnlich. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure und ihrer Salze intensiv blutroth. Wird das Kaliumsalz mit $2^1/_4$ Thl. Kaliumpermanganat im Wasserbade mehrere Tage erhitzt, so bildet sich *Sulfamintrimellithsäure* und *Sulfotrimellithsäure.* Die vom Manganniederschlag filtrirte und concentrirte Lösung wird von Säuren nicht gefällt; sie wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat davon mit Bleiessig. Beide Niederschläge enthielten dieselben Säuren. Sie wurden sorgfältig ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei schied beim Concentriren *saures sulfotrimelliths. Kalium* $C_9H_5SO_9K . 3 H_2O$ in derben kurzen durchsichtigen Prismen aus (die Bleiniederschläge enthielten daher wahrscheinlich ein Bleikaliumsalz der Sulfotrimellithsäure). Durch Zerreiben, Lösen in wenig kaltem Wasser und wiederholte Krystallisation wird es von einem schwerer löslichen, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden saurem Kaliumsalz (der Sulfoxylidinsäure ?) getrennt. In kaltem

Wasser ist es mäfsig löslich. Die Mutterlauge des sulfotrimelliths. Kali's hinterläfst eingedampft die *Sulfamintrimellithsäure* als Syrup, welcher erst nach längerer Zeit in eine feste, undeutliche krystallinische Masse übergeht. Beide Säuren geben bei gelindem Schmelzen mit Kali *Oxytrimellithsäure* $C_6H_2[(CO_2H)_{3[1][2][4]}, OH_{[5]}] . 2 H_2O$. Diese krystallisirt aus heifsgesättigter wässeriger Lösung in kleinen, glänzenden, meist sternförmig gruppirten Prismen, aus Alkohol in grofsen derben durchsichtigen Krystallen. Sie löst sich äufserst leicht in Alkohol, ziemlich in kaltem Wasser, in heifsem reichlicher als Oxytrimesinsäure. Durch viel Aether wird sie der wässerigen Lösung entzogen. Letztere wird durch Eisenchlorid dunkel braunroth gefärbt. Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 240 bis 245°. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 230 bis 240° wird sie in Kohlensäure und m-Oxybenzoësäure, durch Erhitzen mit Kalk in Kohlensäure und Phenol gespalten. Das *Baryumsalz* $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 . 5 H_2O$, durch Kochen mit Baryumcarbonat und viel Wasser erhalten, scheidet sich in sehr kleinen durchsichtigen Prismen ab, die sich äufserst schwer in Wasser lösen. Die Lösung des entsprechenden Ammonsalzes giebt mit Silbernitrat einen voluminösen, fast amorphen, mit *Kupfersulfat* einen amorphen grasgrünen Niederschlag, der sich in viel warmem Wasser löst und damit gekocht ein gelbgrünes basisches Salz liefert; mit *Bleinitrat* einen amorphen, unlöslichen, mit *Zinksalzen* keinen Niederschlag.

Nach K. Haushofer (1) krystallisirt *Hydro-p-cumarsäure* monosymmetrisch. a : b : c = 1,4511 : 1 : 1,2773; β = 78°10′. Gelbe, durchsichtige, nach der Axe b gestreckte dünne Prismen mit c = 0 P (001), r = P ∞ (10$\bar{1}$), p = ∞ P (110). Winkel c : p = 83°13′, p : p = 70°19′, c : r = 69°15′. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf c erscheint das Bild einer Axe im stumpfen Winkel β. — *Dinitrohydro-p-cumarsäure* krystallisirt rhombisch. a : b : c = 0,9478 : 1 : 0,5429. Gelbe durchsichtige, stark glänzende Krystalle mit den Flächen ∞ $\bar{P}$ ∞ (100), ∞ P (110), $\bar{P}$ 4/5 (544), sehr untergordnet ∞ $\breve{P}$ ∞ (010),

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 396 bis 397.

$\bar{P}$ $^7/_6$ (577) und $\bar{P}$ (122). Winkel (100) : (110) = 43°28′, (100) : (544) = 57°49′. Nach der c Axe lang gestreckt, nach a sehr dünn tafelförmig. Unvollkommen spaltbar nach 0 P, sehr zerbrechlich.

V. Oliveri (1) hat aus *Anisaldehyd* durch successive Einwirkung von Natrium und Jodmethyl das *Keton* $OCH_3-C_6H_4-COCH_3$ erhalten. Der Anisaldehyd wurde innerhalb eines mit Rückflußkühler versehenen und mit Stickstoff gefüllten Apparates in trockenen Aether getropft, in dem sich die berechnete Menge Natrium befand. Es entstand unter Gasentwickelung eine weiße, amorphe, in Aether unlösliche Masse. Nach Beendigung der Reaction durch Erwärmen wurde Jodmethyl in geringem Ueberschuß zugetropft und unter vorgelegter 50 cm hoher Quecksilbersäule 8 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Der Aether hinterließ eine ölige Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit Alkalibisulfit von unverändertem Aldehyd befreit, dann mit Wasser gewaschen und mehrmals destillirt, bei —15° noch nicht erstarrte und bei 220 bis 222° siedete von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$ (durch die Dampfdichte bestätigt). Es wurde aus derselben nach der Methode von Urech (2) ein Cyanhydrin bereitet, welches jedoch mit Salzsäure oder Kalilauge statt der erwarteten Säure $OCH_3-C_6H_4-C(OH, CH_3)COOH$ (welche in Methylphloretinsäure übergeführt werden sollte) Anissäure und Essigsäure lieferte.

E. Erlenmeyer (3) theilte mit, daß Er vergeblich versucht habe, nach der Methode von Swarts (4) aus Bromstyrol oder Chlorstyrol (5) *Zimmtsäure* zu erhalten, es wurde stets nur Phenylpropionsäure und Phenylpropiolsäure erhalten. Auch die Annahme, daß *Phenylpropiolsäure* mit 1 Mol. Natrium behandelt unter gewissen Bedingungen in Zimmtsäure übergehe, bestätigte sich nicht; sie blieb theils unverändert, theils wurde sie in Phenylpropionsäure umgewandelt.

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 275. — (2) JB. f. 1872, 458. — (3) Ber. 1883, 152. — (4) JB. f. 1866, 363. — (5) Aus den Dihalogenüren des Styrols mit alkoholischem Kali gewonnen. Chlorstyrol aus Acetophenon giebt nur etwas Benzoësäure.

S. Gabriel und M. Herzberg (1) vervollständigten die Kenntnifs der im *Phenylkern substituirten Zimmt-* und *Hydrozimmtsäuren* durch Darstellung nachstehender Derivate. *o-Chlorzimmtsäure* $C_6H_4Cl_{[2]}(C_2H_2CO_2H)_{[1]}$. o-Diazozimmtsäure (2) wird mit 10 Thln. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt; bei 40 bis 50° tritt starkes Schäumen ein, nach dessen Beendigung der rothgelbe Brei abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Säure bildet undeutliche gelbe Krystalle, schmilzt bei 200°, ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in heifsem Benzol, kaum in Ligroïn und heifsem Wasser. *o-Chlorhydrozimmtsäure* $C_6H_4Cl_{[2]}(C_2H_4CO_2H)_{[1]}$ wird aus vorstehender Säure durch einstündiges Kochen mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor dargestellt. Die durch Wasserzusatz abgeschiedene Säure wird vom Phosphor durch Lösen in Ammoniak getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 96,5°, löst sich in den üblichen Medien viel leichter als o-Chlorzimmtsäure und besitzt einen an Hydrozimmtsäure erinnernden Geruch. *o-Jodzimmtsäure* $C_6H_4J_{[2]}(C_2H_2CO_2H)_{[1]}$ wird in ähnlicher Weise wie die gechlorte Säure erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schmilzt sie bei 212 bis 214°. Löslichkeit wie die der gechlorten Säure. *o-Jodhydrozimmtsäure* $C_6H_4J_{[2]}(C_2H_4CO_2H)_{[1]}$ wird aus der vorigen durch nicht zu langes Kochen (20 bis 30 Minuten) mit Jodwasserstoff und Phosphor in bei 102 bis 103° schmelzenden Blättern gewonnen. Bei längerem Kochen wird unter Entweichen von Jodwasserstoff *Hydrozimmtsäure* regenerirt. In analoger Weise wurden die m- und p-halogenisirten Säuren dargestellt. Sämmtliche hier erwähnte Halogenzimmtsäuren sind nur undeutlich krystallinisch, während die entsprechenden Halogenhydrozimmtsäuren gut krystallisiren. Die m-Halogenzimmtsäuren (3) sind in Wasser leichter löslich als die o-Verbindungen.

(1) Ber. 1883, 2036. — (2) Fischer, JB. f. 1881, 809; Gabriel, JB. f. 1882, 934. — (3) Die zur Darstellung derselben dienende *m-Nitrozimmtsäure* wurde durch vierstündiges Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd (10 Thln.) mit Essigsäureanhydrid (14 Thln.) und Natriumacetat (4 Thln.)

Nachstehende Tabelle erhält die Schmelzpunkte aller dieser Säuren nebst denen der früher (1) untersuchten gebromten Säuren :

	o	m	p
Chlorzimmtsäure	200°	167°	240 bis 242°
Bromzimmtsäure	211 bis 213°	178 bis 179°	251 bis 253°
Jodzimmtsäure	212 bis 214°	181 bis 182°	bei 255° zersetzt
Chlorhydrozimmtsäure	96,5°	77 bis 78°	124°
Bromhydrozimmtsäure	97 bis 99°	75°	136°
Jodhydrozimmtsäure	102 bis 103°	65 bis 66° (2)	140 bis 141°.

p-Acetamidozimmtsäure $C_6H_4(C_2H_2COOH_{[1]}, NHCOCH_{3[4]})$ wird durch Erwärmen von p-Amidozimmtsäure mit (4 Thln.) Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung und Zusatz von Wasser als gelbe krümelige Masse erhalten, die aus kochendem Wasser in langen farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 259 bis 260°, ist leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, kaum in Aether, Ligroïn und Benzol. Trägt man sie bei mittlerer Temperatur in (5 Thle.) rothe rauchende Salpetersäure ein, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung *Dinitroacetamidostyrol* $C_6H_2[(NO_2)_2, C_2H_3, NHCOCH_3]$ (bei 211 bis 212° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in heifsem Wasser, kaum in Aether lösen), bei —12° bis —14° dagegen bildet sich hauptsächlich *Mononitroacetamidozimmtsäure* $C_6H_3(NO_2, C_2H_2CO_2H, NHCOCH_3)$. Letztere löst sich in Alkalien mit rother Farbe; nachdem durch Erwärmen die Entacetylirung vollendet worden, scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz der *m-Nitro-p-*

bereitet und durch Lösen des Productes in kochender verdünnter Natronlauge, Filtriren und Fällen des heifsen Filtrats mit Salzsäure gereinigt. Zur Ueberführung in *m-Amidozimmtsäure* wird die heifse ammoniakalische Lösung in eine heifse, ammoniaküberсättigte Lösung von Eisenvitriol gegossen, nach vollendeter Umwandlung die ganze Masse mit Salzsäure bis zur Lösung erhitzt und die beim Erkalten sich ausscheidende salzs. Amidozimmtsäure mit Natriumacetat zersetzt. — (1) JB. f. 1882, 985. — (2) Dieser auffallend niedrige Schmelzpunkt ist vielleicht durch eine Beimischung von Hydrozimmtsäure verursacht.

amidozimmtsäure in rothen Blättern oder Nadeln ab. Die freie Säure bildet ein rothes Pulver, welches aus heifsem Wasser in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 224,5° schmelzen, sich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Wasser, fast gar nicht in Benzol und Ligroïn lösen. Durch Kochen derselben mit Aethylnitrit und einigen Tropfen Schwefelsäure (mit Salzsäure entsteht eine chlorhaltige Substanz) wird m-Nitrozimmtsäure erhalten, so dafs ihr der obige Name und die Formel $C_6H_3(NO_{2[3]}, NH_{2[4]}, C_2H_2COOH_{[1]})$ zukommt. Trägt man sie in eine heifse Lösung von Zinnoxydkali ein und übersättigt nach stattgefundener Enfärbung mit Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Körner von *salzs. m-p-Diamidozimmtsäure* aus. Aus der heifsen Lösung derselben wird durch Natriumacetat die freie *Säure* $C_6H_3(NH_2)_2C_2H_2COOH$ in braungelben Nadeln abgeschieden, welche bei 167 bis 168° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen, sich in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Ligroïn lösen. — Wird eine erkaltete Lösung von p-Amidozimmtsäure in Eisessig mit Brom in geringem Ueberschufs und dann mit kaltem Wasser versetzt, so scheidet *Bromacetamidostyrol* $C_6H_3Br(C_2H_3)NHCOCH_3$ sich als schleimige Masse aus. Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus Wasser in verfilzten, bei 182,5° schmelzenden Nadeln.

C. Forrer (1) hat durch siebenstündiges Kochen von *Phenylchlormilchsäure* (1 Thl.) mit Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (2 Thln.) am Rückflufskühler, Lösen des Productes in heifsem Wasser und Zusatz von Säure dieselbe *Monochlorzimmtsäure* erhalten, welche Jutz (2) neben einer niedriger schmelzenden aus Dichlorpropionsäure und Plöchl (3) aus Benzaldehyd und monochloressigs. Natron dargestellt haben. Da Phenylchlormilchsäure nach Erlenmeyer nur $C_6H_5CH(OH)-CHCl-COOH$ sein könne, so sei die Chlorzimmtsäure, in Uebereinstimmung mit Plöchl, als die α-Säure $C_6H_5-CH=CCl-COOH$ anzusehen. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in

(1) Ber. 1883, 854. — (2) JB. f. 1882, 937. — (3) Daselbst, 938.

farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, ist in kaltem Wasser fast nicht, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das *Ammoniumsalz* wurde in gekrümmten Nadeln, das *Baryum-* und *Calciumsalz* als schwerlösliche perlmutterglänzende Blättchen, das *Cadmium-* und *Zinksalz* als ziemlich leicht lösliche flache Nadeln erhalten. Das *Bleisalz* krystallisirt aus viel heifsem Wasser in Prismen. Der *Methyl-* und *Aethyläther* sind obstartig riechende Oele. Brom liefert ein farbloses Additionsproduct, welches aus Wasser in Tafeln vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt und schon durch kalte Sodalösung zersetzt wird.

K. Haushofer (1) beschrieb die Krystallform einer Anzahl von *Zimmtsäurederivaten*. *β-Bromzimmtsäure* C_6H_5-CBr-CH-COOH (Schmelzpunkt 121°) ist isomorph mit *β-Chlorzimmtsäure* (2), mit der auch der Habitus der Krystalle meist übereinstimmt. System rhombisch. a : b : c = 0,7208 : 1 = 0,8112. Flächen c = 0P (001), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), o = P (111), r = $\breve{P}\infty$ (011), dazu bisweilen n = 2P (221). Winkel o : c = 54°13′, o : o = 56°37′. Der Eintritt von Brom statt Chlor hat eine geringere Vergröfserung der Axen a und c zur Folge. — *Phenyltribrompropionsäure* aus β-Bromzimmtsäure C_6H_5-CBr_2-CHBr-COOH (Schmelzpunkt 152°). System monosymmetrisch. a : b : c = 1,1325 : 1 : 0,6960; β = 80°32′. Combination a = $\infty P\infty$ (100), p = ∞P (110), b = $\infty P\infty$ (010), r = −P (101), selten s = $P\infty$ ($10\bar{1}$). Tafelförmig nach a, welches eine feine Verticalstreifung zeigt. Die durchsichtigen Krystalle werden an der Luft trübe. Winkel a : r = 51°43′, a : p = 48°10′, a : s = 65°30′. Optische Axenebene die Symmetrieebene; auf a erscheint das Interferenzbild einer Axe im spitzen Winkel β. α-Bromzimmtsäuredibromid stimmt krystallographisch mit der vorbeschriebenen Verbindung vollkommen überein. — *Polymere β-Bromzimmtsäure* (aus Phenylpropiolsäure und Bromwasserstoff,

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 382 bis 385 und 389 bis 390; vgl. Stockmeier, über einige Derivate der Zimmtsäure, Inauguraldissertation. Erlangen 1883. — (2) JB. f. 1882, 864.

Schmelzpunkt 153,5°). System monosymmetrisch. a : b : c = 0,3108 : 1 : ?; β = 61°33′. Kleine, nach b dünntafelförmige, zugleich nach der Verticalaxe prismatische Combinationen von b = ∞P∞ (010), c = 0P (001), p = ∞P (110). Sehr vollkommen spaltbar nach c. Winkel c : p = 62°39′, p : p = 30°34′. Optische Axenebene b. — *Phenyltribrompropionsäure* aus der polymeren β-Bromzimmtsäure (Schmelzpunkt 138°). System monosymmetrisch a : b : c = 1,4877 : 1 : 1,7074; β = 70°24′. Sehr kleine, farblose, stark glänzende, prismatische Krystalle. Formen : p = ∞P (110), a = ∞P∞ (100), b = ∞P∞ (010), c = 0P (001), d = P∞ (10$\bar{1}$), sehr selten o = —$^2/_5$P (225). Gemessene Winkel c : a = 70°24′, p : p = 70°59′, c : d = 60°22′. Die Auslöschungsrichtung auf p schneidet die Kante pa unter circa 22°. — *Benzoylimidozimmtsäure* $C_{16}H_{13}NO_3$ (1). System monosymmetrisch a : b : c = 1,1870 : 1 : ?; β = 83°20′. Kleine farblose, stark glänzende Krystalle der Combination a = ∞P∞ (100), b = ∞P∞ (010), p = ∞P (110), c = 0P (001); prismatisch nach der Verticalaxe, oft zugleich flach nach a. Luftbeständig. Winkel p : p = 99°27′, p : c = 85°42′. — *Phenylglycerinsäure* C_6H_5–CH(OH)–CH(OH)–COOH (2). System monosymmetrisch a : b : c = 2,1804 : 1 : 1,2613; β = 80°52′. Sehr dünne, farblose rectanguläre oder quadratische Blättchen, zu perlglänzenden Gruppen verwachsen. Formen : a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110) und s = $^5/_3$P∞ (50$\bar{3}$), seltener c = 0P (001) und r = P∞ (10$\bar{1}$), sehr selten o = —P (111). Bisweilen Zwillinge, Zwillingsebene a. Spaltbarkeit deutlich nach ∞P∞. Luftbeständig. Winkel a : c = 80°52′, a : p = 65°5′, a : s = 44°41′. Ebene der optischen Axen ∞P∞ (010); auf a erscheinen die äufseren Ringe eines Axenbildes im stumpfen Winkel β mit starker geneigter Dispersion. — *Salzs. Tyrosin.* System monosymmetrisch. a : b : c = 0,5612 : 1; 1,2550; β = 78°32′. Ringsum ausgebildete, farblose, stark glänzende Krystalle mit c = 0P (001), q = P∞ (011), o = —2P (22$\bar{1}$), ω = 2P ($\bar{2}\bar{2}\bar{1}$). Gewöhnlich flachprismatisch nach der Axe a und stets hemimorph

(1) Plöchl, dieser JB. weiter unten. — (2) Lipp, daselbst weiter unten.

durch Fehlen der rechts von der Symmetrieebene gelegenen Pyramidenflächen. Gemessene Winkel o : ω = 118°40′, ω : c = 88°44′, o : c = 69°24′. Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene ∞P∞. Auf c erscheint das Interferenzbild einer Axe ziemlich genau central.

A. Einhorn (1) theilte eine Untersuchung über *Derivate der o-Nitrozimmtsäure* mit. *o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure* $C_6H_4(NO_2)$-CHBr-CH_2-COOH (2) wird dargestellt, indem man o-Nitrozimmtsäure mit 10 Thln. bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs im Einschmelzrohr etwa 1/2 Stunde lang im Wasserbad erwärmt. Nachdem die durch häufiges Schütteln beförderte Lösung der Säure eingetreten, wird das noch warme Rohr geöffnet um den überschüssigen Bromwasserstoff zu entlassen; aus dem erkalteten Product scheidet sich der gröfste Theil der neuen Verbindung nach einiger Zeit ab, der Rest geht beim Schütteln der Mutterlauge mit Chloroform und Wasser in ersteres über und wird durch Auskochen mit Benzol gereinigt. Die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure krystallisirt aus Chloroform in schönen blafsgelben monoklinen Formen und schmilzt bei 139 bis 140° unter Zersetzung. Sie ist in den meisten Lösungmitteln leicht, in Benzol (auch siedendem) schwer löslich. Warmes Wasser löst sie in geringer Menge, jedoch unter Zersetzung in Indoxyl. Mit concentrirter Schwefelsäure kann sie ohne Veränderung gekocht werden, ist dagegen gegen Alkalien äufserst unbeständig. Ueberschüssiges Alkali spaltet sie sofort in ihre Componenten, vorsichtig bis zur Neutralisation zugesetztes bewirkt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Dieser, das *Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure* $C_6H_4(NO_2)$-CH-(-CH_2-CO-O-), wird aus der gebromten Säure am vortheilhaftesten (40 Proc.) erhalten, indem man diese, fein gepulvert, mit überschüssiger kalter Sodalösung behandelt; die klare Lösung färbt sich schnell hellroth und scheidet dann das Lacton ab (aus dem

(1) Ber. 1883, 2208. — (2) Der Nachweis der β-Stellung des Broms wird weiter unten geführt.

Filtrat nimmt Aether etwas *o-Nitrostyrol* auf; säuert man dann an, so fällt gleichzeitig entstandene o-Nitrozimmtsäure aus und aus dem Filtrat wird durch Aether etwas o-Nitrophenyl-β-milchsäure aufgenommen). Aus Chloroform erhält man dasselbe in hellgelben monoklinen Krystallen, welche bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen. Es bildet das erste Beispiel eines β-Lactons (1). Es ist in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig leicht, in Aether und absolutem Alkohol schwer löslich und wird durch Alkalien in die entsprechende Oxysäure übergeführt. Durch Kochen mit Wasser wird es in Kohlensäure und o-Nitrostyrol gespalten; daneben entstehen kleine Mengen einer Säure (der Oxysäure?), *Indoxyl* und *Indigo*. Letzteres entsteht auch beim Kochen des Lactons mit Essigsäure oder deren Anhydrid, sowie bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensrohr als ein prächtig krystallisirtes Sublimat. In eisessigsaurer Lösung wird das Lacton durch Zinkstaub und Salzsäure schon bei 0° zu *Hydrocarbostyril* reducirt; die Reaction ist noch nicht völlig aufgeklärt. *o-Nitrostyrol* $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH_2$ wird am besten dargestellt, indem man feingepulverte o-Nitrophenylbrompropionsäure in heifse Sodalösung einträgt und sofort mit Wasserdampf destillirt; im Destillat ist es theils ölig abgeschieden, theils gelöst enthalten und wird durch Aether ausgezogen. Es erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt wieder bei 12 bis 13,5°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich blau. Mit Brom in durch Eis gekühlter chloroformischer Lösung verbindet es sich zu *o-Nitrostyroldibromid* $C_6H_4(NO_2)-CHBr-CH_2Br$, welches aus Alkohol schön krystallisirt, bei 52° schmilzt und mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig ist. Neben o-Nitrostyrol (10 Proc.) entstehen bei vorstehendem Verfahren o-Nitrozimmtsäure (16 Proc.) und *o-Nitrophenyl-β-milchsäure* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)-CH_2-COOH$ (42 Proc.). Letztere wird vortheilhaft auch erhalten, indem man das Lacton mit Barytwasser erwärmt, mit Salzsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt. Sie ist in

(1) Bezüglich eines α-Lactons aus Mesitylensäure vgl. Pinner, JB. f. 1882, 754.

Alkohol und Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in sechsseitigen prismatischen Täfelchen (?) des monoklinen Systems, die bei 126° schmelzen. Das *Baryumsalz* $(C_9H_8NO_5)_2Ba$. $2H_2O$ krystallisirt in Nadeln, das *Bleisalz* in fettglänzenden Blättchen. Aufserdem wurden das Silber-, Quecksilber-, Cadmium- und Kupfersalz dargestellt. Der *Methyläther* schmilzt bei 51°. Es gelang nicht, die Säure in das Lacton zurückzuführen : durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° wurde sie in o-Nitrozimmtsäure, durch Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt intensive Blaufärbung durch Indoïnbildung ein. Nach diesen Eigenschaften ist die o-Nitrophenyl-β-milchsäure mit der Säure $C_6H_4(NO_2)CH(OH)-CH_2-COOH$ identisch, welche Baeyer und Drewsen (1) durch Oxydation des aus o-Nitrobenzaldehyd und Aldehyd entstehenden Condensationsproductes mittelst Silberoxyd erhalten haben, woraus ihre sowie ihrer Muttersubstanz Constitution erhellt.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Einhorn (2) das Verhalten des *Ammoniaks* gegen das *Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure*. Das fein gepulverte Lacton löst sich in warmem Ammoniak auf, beim Erkalten scheiden sich weifse Krystalle von *o-Nitrophenyl-β-alanin* $C_9H_{10}N_2O_4$ aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol feine Nadeln bildet und bei 197° unter Blaufärbung schmilzt. Dieselbe Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure in wässerigem Ammoniak nach einiger Zeit aus. Sie löst sich auch leicht in Aceton und Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Sie verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren, weshalb Einhorn sie als ein inneres Ammoniumsalz von der Formel $C_6H_4(NO_2)CH(NH_3)-CH_2-CO-O$ (N und O verbunden) auffafst, entsprechend der Strecker'schen Formulirung der Aminsäuren. Sodalösung verhält sich

(1) Dieser JB. S. 970. — (2) Ber. 1888, 2645.

gegen die Verbindung wie Wasser, Natronlauge oder Barytwasser zersetzen sie beim Erwärmen zum Theil unter Ammoniakentwicklung. Auch ein Kupfer- oder Silbersalz ist nicht zu erhalten. Aus Salzsäure krystallisirt sie unverändert, concentrirte Schwefelsäure wirkt bei längerer Einwirkung oder Erwärmung zersetzend ein unter Blaufärbung. Durch salpetrige Säure entsteht die o-Nitrophenyl-β-milchsäure. Acetylchlorid wirkt nur sehr wenig auf das Alanin ein; löst man dasselbe aber in kochendem Essigsäureanhydrid und destillirt dann letzteres ab, so scheidet sich im Rückstande *o-Nitrophenyl-β-acetylalanin* $C_{11}H_{12}N_2O_5$ ab, welches nach Reinigung durch Thierkohle aus Alkohol in schönen, bei 141 bis 142° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das Verhalten der Verbindung ist fast vollkommen das der acetylfreien Substanz, nur wird durch Kochen mit Alkalien das Acetyl abgespalten. Das *Lactam des o-Nitrophenyl-β-acetylalanins* $C_6H_4(NO_2)CH(\overline{N-CO-CH_3)-CH_2-CO}$ wird erhalten, indem man das Alanin circa 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler kocht, letzteres abdestillirt und den Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet verfilzte, bei 172° schmelzende Nadeln, die beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue, nach Essigsäure riechende Lösung geben. Alkalien zersetzen die Verbindung schon in der Kälte unter Entwicklung von Ammoniak und Rückbildung von o-Nitrozimmtsäure. Wird bei der Darstellung dieser Verbindung ein dem Alanin gleiches Gewicht Natriumacetat zugesetzt, so enthält die alkoholische Lösung resp. Mutterlauge kleine Mengen eines zweiten Körpers, der das *Lactam des o-Nitrophenyl-β-Alanins* $C_6H_4(NO_2)CH(\overline{NH)-CH_2-CO}$ zu sein scheint. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge von beigemischter Acetylverbindung (welche dadurch zerstört wird) befreit krystallisirt dasselbe in durchsichtigen, glasglänzenden, stark lichtbrechenden Prismen, welche gegen 80° schmelzen. Es ist in heifsem Wasser ziemlich löslich und kann daraus krystallisirt werden. Alkalien und Säuren verändern es nicht.

A. Basler (1) hat eine der vorstehend besprochenen analoge Untersuchung in der p-Reihe ausgeführt. *p-Nitrophenyl-β-brompropionsäure* $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH_2-COOH$ wird erhalten, indem man p-Nitrozimmtsäureäther mit 5 Thln. mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigten Eisessigs 2 bis 3 Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt und langsam erkalten läfst. Die von den ausgeschiedenen farblosen Säulen abgegossene Mutterlauge giebt beim Eingiefsen in verdünnte Essigsäure ein weiteres Quantum. Sie wird mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Aus wasserfreiem Aceton oder Alkohol krystallisirt sie in würfelartigen gestreiften Krystallen, die bei 170 bis 172° unter Zersetzung schmelzen, sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Wasser (zersetzt (sic!) lösen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure unzersetzt, in warmer unter Zersetzung; mit verdünnter (1 : 4) längere Zeit gekocht giebt sie p-Nitrozimmtsäure; mit Wasser erhitzt p-Nitrostyrol (27,5 Proc.), p-Nitrophenylmilchsäure (72 Proc.) und Spuren von Nitrozimmtsäure; mit Soda gekocht p-Nitrostyrol (29 Proc.), p-Nitrophenylmilchsäure (63 bis 65 Proc.) und sehr wenig p-Nitrozimmtsäure. Mit kaltem wässerigem Kali liefert sie Lacton (siehe weiter unten) und daneben viel Nitromilchsäure neben sehr wenig Styrol, mit alkoholischem Kali fast nur p-Nitrozimmtsäure. Kalte Sodalösung und eine eben genügende Menge wässerigen Ammoniaks verwandeln sie in das Lacton, überschüssiges Ammoniak in das entsprechende *β-Alanin*, welches grofse farblose, bei 170° schmelzende Blättchen bildet. Der *Aethyläther* der gebromten Säure wurde durch Umkrystallisiren der rohen, noch Bromwasserstoff enthaltenden Säure, sowie durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung erhalten. Er bildet farblose, bei 80 bis 81° schmelzende Blättchen, die sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Gegen Wasser und Sodalösung ist er sehr beständig und giebt erst bei längerem Kochen damit Bromwasserstoff

(1) Ber. 1883, 3001.

stoff und p-Nitrozimmtsäure (kein Nitrostyrol oder Nitrophenylmilchsäure). Das *β-Lacton der p-Nitrophenylmilchsäure* $C_6H_4(NO_2)CH=(-CH_2-CO-O-)$ wird am vortheilhaftesten (90 bis 95 Proc.) erhalten, indem man 12 Thle. der fein pulverisirten gebromten Säure in einer kalten Lösung von 4 Thln. calcinirter Soda in 100 Thln. Wasser löst. Die Lösung erstarrt bald zu einem Brei von farblosen Nadeln, die aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt bei 91,9° schmelzen und sich leicht in heifsem Benzol, Alkohol und Aether lösen. Es spaltet sich schon bei etwa 100° glatt in Kohlensäure und p-Nitrostyrol, ebenso bei halbstündigem Erhitzen mit 10 bis 15 Thln. Eisessig; beim Stehen, schneller beim Erwärmen auf 80° mit Bromwasserstoff (in Eisessig) regenerirt es die gebromte Säure; durch Wasser oder Alkalien wird es in die entsprechende Oxysäure (siehe unten) übergeführt, woraus seine Constitution hervorgeht. Die Bildungsweise des *p-Nitrostyrols* $C_6H_4(NO_2)CH=CH_2$ ist eben angegeben. Dasselbe krystallisirt aus Ligroïn in wohl ausgebildeten, gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzpunkt 29°, besitzt einen an Zimmtaldehyd erinnernden Geruch und bittersüfs brennenden Geschmack. Es polymerisirt sich beim Stehen oder Erhitzen zu einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper. Das p-Nitrostyrol ist nicht für sich, aber mit Wasserdampf destillirbar; es löst sich in kaltem Wasser und Ligroïn sehr schwer, leicht in warmem Alkohol, Benzol und Ligroïn, noch leichter in Aether. Mit Brom in Lösung oder Dampfform verbindet es sich zum *p-Nitrostyroldibromid* $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH_2Br$, welches aus heifsem Ligroïn in strahligen, schwach gelblichen Krystallen erhalten wird; dieselben schmelzen bei 72 bis 73°, lösen sich leicht in heifsem Benzol, Aether und Alkohol, etwas schwer in Ligroïn. *Amidostyrol* wurde in Gestalt eines zähen hellbraunen Oeles erhalten. Zur Darstellung der *p-Nitrophenyl-β-milchsäure* $C_6H_4(NO_2)-CH(OH)-CH_2COOH$ wird das Lacton am besten mit 20 Thln. Wasser bis zur klaren Lösung am Rückflufskühler erhitzt; beim Eindampfen krystallisirt die Säure in farblosen Säulen, welche bei 130 bis 132°

schmelzen und die Erscheinungen der Ueberschmelzung zeigen Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn Mit dem Lacton verglichen ist sie sehr beständig, in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unverändert, gegen verdünnte verhält sie sich wie die o-Säure. Durch Erhitzen mit bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 150° geht sie in die gebromte Säure über. Die Rückbildung des Lactons erfolgt nicht leicht durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung. Das *Calciumsalz* krystallisirt in schönen gelben Säulen, das *Silbersalz* in farblosen Prismen. Der *Methyläther* bildet farblose, bei 72 bis 74° schmelzende Säulen, der *Aethyläther* strahlig-krystallinische Aggregate vom Schmelzpunkt 45 bis 46°. Die Säure ist danach identisch mit der durch Oxydation des Condensationsproductes aus p-Nitrobenzaldehyd und Aldehyd entstehenden Säure.

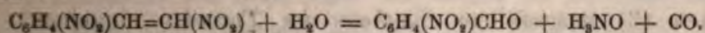
P. Friedländer und J. Mähly (1) haben den durch Nitriren von *p-Nitrozimmtsäureäther* entstehenden Körper $C_{11}H_{10}N_2O_6$ (2) näher untersucht und die frühere Auffassung desselben als eines theilweise in der Seitenkette nitrirten *Dinitrozimmtsäureäthers* $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2, CO_2C_2H_5)$ bestätigt gefunden. Die Darstellung, welche bei 20 bis 30° ausgeführt wird, ist schon beschrieben. Der Aether krystallisirt am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in gelblichweifsen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 109 bis 110°. Der analog dargestellte *Methyläther* schmilzt bei 127°. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der erstere in p-Nitrobenzaldehyd, Hydroxylamin und Kohlensäure gespalten, wobei man die intermediäre Bildung von Nitroessigäther annehmen kann:

$$C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2)CO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_4(NO_2)CHO + CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5,$$

welcher durch die Salzsäure in Kohlensäure, Alkohol und Nitromethan, resp. Hydroxylamin und Ameisensäure (3) gespalten wird. Von Alkalien und Ammoniak wird der Aether unter

(1) Ber. 1883, 848. — (2) JB. f. 1881, 807. — (3) V. Meyer und Locher, JB. f. 1876, 323.

Braunfärbung zersetzt. Beim Kochen mit sehr schwacher Sodalösung tritt ebenfalls Bräunung ein, alsbald scheiden sich voluminöse flimmernde Blättchen eines Condensationsproductes $C_{14}H_{10}N_2O_3$ aus, welche bei 188° schmelzen. Daneben entstehen mehrere andere Producte. Mit Bromwasserstoff verbindet sich der Aether leicht zu einem Oel, dagegen nicht mit Brom. — Wird eine Lösung von p-Nitrozimmtsäure in concentrirter Schwefelsäure in stark abgekühlte Salpeterschwefelsäure eingetragen, so dafs die Temperatur nicht über —10° steigt, so erstarrt die Mischung alsbald zu einem Brei weifser glänzender Blättchen von *Dinitrozimmtsäure*. Die Lösung desselben in Eiswasser, sowie die schwefelsaure Lösung zersetzt sich beim Erwärmen über 0° schnell in Kohlensäure und *Dinitrostyrol* $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH(NO_2)$. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in den sonstigen Lösungsmitteln schwer löslich bis auf Eisessig und Aceton, aus dem es in hellgelben, bei 199° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Es löst sich in Alkalien; aus der schnell dunkel werdenden Lösung fällt Bromwasser ein gut krystallisirendes, alkaliunlösliches *Dinitrobromstyrol* $C_6H_4(NO_2)CH{=}CBr(NO_2)$. Mit Schwefelsäure auf 100° erwärmt zerfällt das Dinitrostyrol stürmisch in Kohlenoxyd, p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin :



$$C_6H_4(NO_2)CH{=}CH(NO_2) + H_2O = C_6H_4(NO_2)CHO + H_3NO + CO.$$

Beim Umkrystallisiren aus Methyl- oder Aethylalkohol nehmen die Aether der Dinitrozimmtsäure ein Molekül Alkohol auf, welches sie auch bei höherer Temperatur nicht mehr abgeben und daher wahrscheinlich unter Bildung einer *gesättigten* Verbindung fixirt haben. Es wurden so dargestellt und analysirt die Verbindungen :

$C_6H_4(NO_2)CH(OCH_3)\text{-}CH(NO_2)CO_2CH_3$	vom Schmelzpunkt	117 bis 118°.
$C_6H_4(NO_2)CH(OC_2H_5)\text{-}CH(NO_2)CO_2CH_3$	„ „	110°.
$C_6H_4(NO_2)CH(OCH_3)\text{-}CH(NO_2)CO_2C_2H_5$	„ „	77°.
$C_6H_4(NO_2)CH(OC_2H_5)\text{-}CH(NO_2)CO_2C_2H_5$	„ „	52°.

Durch ihre Löslichkeit in Alkalien sind sie sämmtlich als secundäre Nitroverbindungnn charakterisirt. Das *Ammonium-*, *Silber-* und *Baryumsalz* wurden analysirt. Aus den Lösungen der

Natriumsalze fällt Bromwasser entsprechende (die Gruppe $CBr(NO_2)$ enthaltende) Bromsubstitutionsproducte. Rauchende Salzsäure zerlegt die Verbindungen bei 100° in Chlormethyl (resp. Chloräthyl) und Chlornitropropionsäureäther. Schwierig ist die Reduction des Dinitrozimmtsäureäthers zu einem Diamidoäther; eine ätherische Lösung des ersteren (10 bis 20 g) bleibt dazu, mit concentrirter Salzsäure und überschüssigem Zinn versetzt, 12 Stunden in der Kälte stehen, wird dann mit Wasser versetzt, vom Aether und Zinn (durch H_2S) befreit, mit Soda neutralisirt und eingedampft. Bei beginnender Ausscheidung von Kochsalz wird mit Natron schwach alkalisirt, mit Aether ausgeschüttelt (welcher eine Base $C_8H_8N_2$ aufnimmt), wieder schwach angesäuert, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Dieser Auszug scheidet nach Zusatz von alkoholischem Ammoniak alsbald feine voluminöse Nadeln der *Diamidozimmtsäure* $C_9H_{12}N_2O_2 . H_2O$ ab, welche identisch ist mit dem *p-Amidophenylalanin* von Erlenmeyer und Lipp (1). Das von Letzteren nicht beschriebene *schwefels. Salz* $C_9H_{12}N_2O_2 . H_2SO_4$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nädelchen. Durch Kochen der Diamidosäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit wurde ebenfalls *Tyrosin* erhalten.

E. Erlenmeyer und A. Lipp (2) haben die von Ihnen (3) ausgeführte *Synthese des Tyrosins* eingehend beschrieben. Es handelte sich für die Darstellung desselben aus dem *p-Amidophenylalanin* $C_6H_4(NH_2)CH_2{-}CH(NH_2)COOH$ (4) darum, in welcher Weise salpetrige Säure auf die beiden Amidogruppen des letzteren wirken würde. Die Versuche ergaben Folgendes. Wird zu einer Lösung von salzs. oder besser schwefels. Amidophenylalanin die berechnete Menge oder etwas weniger Salpetrigsäureanhydrid oder Natriumnitrit bei 0° allmählig hinzugebracht, so findet keine Gasentwicklung statt. Beim Erwärmen, schliefslich Kochen, entweicht der Stickstoff und die Lösung enthält jetzt nur Tyrosin oder daneben unverändertes Alanin (3,6 g des

(1) Vgl. den folgenden Artikel und S. 1195. — (2) Ann. Chem. **219**, 161. — (3) JB. f. 1882, 936. — (4) Siehe den folgenden Artikel.

Alanins gaben mit unzureichender Salpetrigsäure 2 g Tyrosin, während 0,7 g unverändert blieben). Bei Anwendung von überschüssiger Salpetrigsäure tritt dagegen schon in der Kälte zuletzt Stickstoff auf und die Flüssigkeit enthält nach dem Kochen neben Tyrosin Hydroxyphenylmilchsäure (3,6 g Alanin gaben z. B. 2,4 g Tyrosin und 1 g der letzteren Säure). Die salpetrige Säure wirkt demnach zuerst auf die Amidogruppe der Hauptkette diazotirend ein, dann erst auf das Amid der Seitenkette. Hieraus ergab sich folgendes Darstellungsverfahren: 3,6 g Amidophenylalanin werden in 28 g Schwefelsäure (1 : 5) aufgelöst, mit 50 ccm Wasser verdünnt, auf 0 bis —2° abgekühlt, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit, in dem 15 fachen Gewicht Wasser gelöst, allmählich zugetropft, die Mischung erwärmt und schliefslich längere Zeit gekocht. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit scheidet sich, besonders beim Erkalten, das Tyrosin als weifse, nach dem Trocknen seidenglänzende Masse aus; das Filtrat wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (Hydroxyphenylmilchsäure). Das so erhaltene Tyrosin zeigt die Piria'sche und Hoffmann'sche Reaction und ist überhaupt mit dem aus Horn dargestellten in jeder Beziehung identisch. Die folgenden Angaben gelten für das synthetische wie natürliche. Es sintert bei 290° zusammen und zersetzt sich zwischen 290 und 295° unter lebhafter Gasentwicklung und Hinterlassung einer bräunlichen Flüssigkeit. Die wässerige Lösung, durch längeres Digeriren in der Kälte unter häufigem Umschütteln dargestellt, enthält bei 17° 1 Thl. Tyrosin auf 2491 Thle. Wasser, bei 20° 1 Thl. auf 2454 Thle. Wasser. Dagegen giebt eine durch Abkühlen einer heifsgesättigten Lösung erhaltene kalte Lösung trotz häufigen Umschüttelns und längeren Stehens sehr wechselnde Zahlen (bei 20° 1632 bis 2033 Thle. Wasser auf 1 Thl. Tyrosin) (1). Von kochendem Wasser bedarf es 152 bis 156 Thle. (2). Die wässerige

(1) Vielleicht ist hierdurch die abweichende Angabe von Städeler (1 Thl. Tyrosin löslich in 1900 Thln. Wasser von 16°) zu erklären. — (2) Nach Städeler 150 Thle.

Lösung reagirt vollkommen neutral. *Salzs. Tyrosin*, durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in stark glänzenden, meist büschelförmig verwachsenen Prismen erhalten, enthält 2 Mol. H_2O, welche es bei 100° verliert. Durch Wasser wird es sogleich zersetzt, auch die Lösung in 93 procentigem Alkohol trübt sich bald durch ausgeschiedenes Tyrosin. *Tyrosinkupfer* wurde mit der Beschreibung Hofmeister's (1) übereinstimmend gefunden. Es löste sich bei 22° in 1261, bei 21° in 1291 bis 1306 Thln. Wasser. Wasserfreies *Tyrosinsilber* $C_9H_{10}NO_3Ag$ wird aus einer kochenden wässerigen, mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von Tyrosin durch Silbernitrat beim Erkalten als weifses sandiges Pulver (mikroskopische, bisweilen rosettenartig verwachsene lange Prismen) gefällt. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch längeres Kochen zersetzt. Mitunter wird nach derselben Methode ein Salz mit $^1/_2 H_2O$ erhalten (schon Städeler bekannt), welches erst bei 130° unter gleichzeitiger Bräunung wasserfrei wird.

Dieselben (2) berichten in einer weiteren (3) umfangreichen Abhandlung über einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnene *Derivate der Zimmtsäure*. Bei der Darstellung von *Phenyläthylaldehyd* aus Phenylbrommilchsäure nach dem früher (4) angegebenen Verfahren werden 75 Proc. der berechneten Menge erhalten; ein Theil der intermediär gebildeten *Phenylglycidsäure (Phenyloxyacrylsäure)* $C_6H_5-\overset{O}{\overbrace{CH-CH}}-COOH$ (5) geht dabei unter Aufnahme von Wasser in *Phenylglycerinsäure* $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ über (6). In derselben Weise wie Phenylbrommilchsäure wird auch *Phenylchlormilchsäure* beim Kochen mit $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat zersetzt, jedoch so lang-

(1) JB. f. 1877, 667. — (2) Ann. Chem. 219, 179 bis 234. — (3) Vgl. den vorangehenden Artikel. — (4) JB. f. 1880, 871. — (5) Bezüglich dieser Formel und des Namens vgl. die jüngere Abhandlung von Plöchl, dieser JB. S. 1202. — (6) Lipp, dieser JB. S. 1204.

sam, dafs über 10 g derselben 10 Liter Wasser destillirt werden mufsten, ehe die Aldehydbildung aufhörte. Es ist daher vortheilhafter, phenylglycids. Natron mit verdünnter Schwefelsäure zu destilliren, wobei ebenfalls etwas mehr als die Hälfte desselben Phenyläthylaldehyd, der Rest Phenylglycerinsäure liefert. Jedoch ist es nicht nöthig, das phenylglycids. Natron zu isoliren. Uebergiefst man nämlich 1 Mol. Phenylchlormilchsäure mit 5 Thln. Wasser und einer Lösung von 2 Mol. Natronhydrat in dem dreifachen Gewicht Wasser, so entsteht in der anfangs klaren Lösung bald ein dicker Krystallbrei von phenylglycids. Natron, der sich beim Erhitzen wieder löst; läfst man nun zu dieser in einer Retorte befindlichen Lösung allmählich $^3/_4$ Mol. Schwefelsäure (mit dem 3fachen Gewicht Wasser verdünnt) hinzufliefsen und destillirt mit Wasserdampf, so geht Phenyläthylaldehyd über (29 bis 30 g statt berechneter 54,9 g aus 100 g Phenylchlormilchsäure), welcher sogleich weiter zu verarbeiten ist, während Phenylglycerinsäure im Rückstand bleibt. — Was die *Darstellung der Phenylchlormilchsäure* betrifft, so erhielt Glaser dieselbe durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von zimmts. und kohlens. Natron. Um die directe Wirkung des Chlors auf *Zimmtsäure* (1) möglichst zu vermeiden, wurde zuerst eine Lösung von unterchloriger Säure dargestellt (durch Einleiten von Chlor in eine auf 4° abgekühlte Lösung von 286 g krystallisirter Soda in 2 Litern Wasser, bis der Raum über der Flüssigkeit nach dem Umschütteln grün gefärbt erschien) und in eine auf 4° abgekühlte Lösung von 150 g Zimmtsäure und der zur Neutralisirung erforderlichen Menge Potasche in 2 Litern Wasser allmählich unter Umrühren eingetragen. Hierbei scheidet sich etwas Chlorstyrol unter Entwicklung von Kohlensäure ab. Nach $^1/_2$ Stunde wird die unverbundene Unterchlorigsäure durch Schwefligsäure zerstört, dann 250 g Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht zugefügt, wodurch etwas Zimmtsäure gefällt wird.

(1) Chlorwasser wirkt auf zimmts. Natron in zweierlei Weise :

1) $C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}COONa + Cl_2 + H_2O = C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CHCl\text{-}COOH + NaCl$;

2) $C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}COONa + Cl_2 = C_6H_5\text{-}CH{=}CHCl + CO_2 + NaCl$.

Nach 24 Stunden wird filtrirt und auf freiem Feuer bis zur Trübung eingedampft; beim Erkalten scheidet sich die Phenylchlormilchsäure entweder in Blättchen oder als Oel ab. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Concentriren noch eine weitere Portion, den Rest durch Ausschütteln mit Aether. 900 g Zimmtsäure gaben 800 g Phenylchlormilchsäure ($C_9H_9ClO_3 . H_2O$) und 200 g unveränderte Säure, also erheblich gröfsere Ausbeute als nach Glaser (220 g Phenylchlormilchsäure aus 350 g Zimmtsäure). — *Phenyl-α-amidopropionsäure (Phenylalanin)* wird neben viel Harz erhalten, wenn man Phenyläthylaldehyd mit Ammoniak behandelt, das Product in ätherischer Lösung einige Zeit mit wasserfreier Blausäure stehen läfst, dann abdestillirt und den Rückstand mit Salzsäure kocht. Besser wird nach der Methode von Tiemann (1) verfahren. Phenyläthylaldehyd und wasserfreie Blausäure vereinigen sich zu *Phenyl-α-hydroxypropionitril (Phenyläthylidencyanhydrin)* $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CN$, manchmal momentan unter Erwärmung und bedeutender Volumverminderung (um $^1/_7$), manchmal erst allmählich (vollständig oft erst nach 2 bis 3 Tagen), in welchem Falle das Gemisch zweckmäfsig in geschlossenen Gefäfsen bis zum Aufhören der Volumverminderung auf 60 bis 70° erwärmt wird. Das Cyanhydrin wird so als ein dickes Oel erhalten, das später krystallinisch erstarrt. Aus heifsem Benzol krystallisirt es in farblosen, meist zu Sternen oder Warzen vereinigten kleinen Nadeln, die bei 57 bis 58° schmelzen und bei 100° sich zersetzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Wasser (in etwa 100 Thln.) und kochendem Ligroïn lösen. Mit Silbernitrat giebt die wässerige Lösung erst beim Kochen einen Niederschlag. Durch $^1/_2$ bis einstündiges Erwärmen mit etwas über 1 Mol. Ammoniak (20 g Nitril, 28 g 10 procentiges alkoholisches Ammoniak) auf dem Wasserbade und Verdunsten wird ein Gemenge von *Phenyl-α-amidopropionitril* $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CN$ und *Phenyl-α-imidopropionitril* $[C_6H_5CH_2-CH(CN)-]_2NH$ erhalten, welche durch Behandlung

(1) JB. f. 1880, 835.

mit 10 procentiger Salzsäure getrennt werden. Das in Lösung gehende *salzs. Amidonitril* $C_9H_{10}N_2 . HCl$ krystallisirt in glänzenden Prismen des rhombischen Systems, die sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen; die wässerige Lösung erleidet beim Verdunsten über Schwefelsäure partielle Zersetzung. Das nadelförmige, in Alkohol lösliche *Platindoppelsalz* konnte nicht ganz rein erhalten werden. Das freie Amidonitril wird aus der Lösung des salzs. Salzes durch Ammoniak als ein zersetzliches, beständig Blausäure und Ammoniak entwickelndes Oel abgeschieden. Das ungelöst gebliebene *Imidonitril* scheidet sich aus heifser, verdünnt-alkoholischer Lösung als weifses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 86 bis 87° aus. Beim Umkrystallisiren desselben wurden zweierlei Krystalle erhalten, die beide dem monoklinen System angehören und bei nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether ihre Form beibehalten: gröfsere flache, sechsseitig umgrenzte Prismen, welche bei 105 bis 106° schmelzen und, mit einem Platindraht umgerührt, bei 103 bis 104° wieder erstarren, und kleinere rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 108 bis 109° und Erstarrungspunkt 106°. Sie lassen sich nicht in einander überführen und sind wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften wohl nicht, wie andere Nitrile (1), miteinander polymer. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich gleich (ziemlich schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem, äufserst schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aus dem sie in kleinen Nadeln anschiefsen, am leichtesten in Benzol, unlöslich in Ligroïn). *Salzs. Phenyl-α-imidopropionitril* $C_{18}H_{18}N_3Cl$ fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung des Nitrils als krystallinischer Niederschlag, der durch Wasser sofort, durch heifsen Alkohol theilweise zersetzt wird, aus salzsäurehaltigem Alkohol aber unzersetzt in zu Warzen vereinigten Nädelchen krystallisirt. — *Phenyl-α-amidopropionsäure*

(1) Parahydro- und Hydrocyanaldin, JB. f. 1879, 329; Imidoïsovaleronitril, JB f. 1880, 699; Imidoïsocapronitril, JB. f. 1881, 324.

(*Phenylalanin*) $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO-O$ oder wahrscheinlicher
$C_6H_5-CH_2-CH-NH_3-O-CO$
$CO-O-NH_3-CH-CH_2C_6H_5$ kann direct aus dem Reactionsproduct von Ammoniak auf (20 g) Phenyläthylidencyanhydrin (ohne Trennung des Amids vom Imid) gewonnen werden, indem man dasselbe in (350 g) Salzsäure vom spec. Gewicht 1,16 gieſst, nach 24 Stunden die Flüssigkeit sammt Niederschlag erhitzt, wobei starkes Aufschäumen und starker Geruch nach Phenylaldehyd auftritt, und nach zweistündigem Kochen die gelbgefärbte Lösung, auf welcher ein gelbbraunes Harz schwimmt, erkalten läſst. Sie erfüllt sich dabei mit einer reichlichen Ausscheidung von salzs. Phenylalanin. Das Filtrat, auf die Hälfte eingeengt, giebt eine zweite Krystallisation, die durch Auswaschen mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,10) von Salmiak befreit wird. Wird die heiſse Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich beim Erkalten das freie Phenylalanin in sternförmig vereinigten flachen Prismen und Blättchen aus; es wird zur Reinigung in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und mit dem 3- bis 4 fachen Volum Alkohol versetzt. Das Phenylalanin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heiſsem weit leichter löslich. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt süſs. In Aether ist es unlöslich. Niemals wurde es in Nadeln und mit Krystallwasser erhalten. Hierin, sowie beim Erhitzen im Capillarrohr, woselbst es bei 263 bis 265° unter stürmischer Gasentwicklung zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmilzt, verhielt es sich verschieden von Schulze und Barbieri's (1) Phenylamidopropionsäure, mit der es aber identische Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation giebt. Diese bestehen auſser Kohlensäure in einem butterartig erstarrenden Destillat von *kohlens. Phenyläthylamin* und einem Rückstand von *Phenyllactimid*. Das freie *Phenyläthylamin* $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$, aus dem salzs. Salze durch Kalilauge abgeschieden, ist ein Oel, welches auch in einer Mischung von Eis und Kochsalz flüssig

(1) In der JB. f. 1881, 1012 angeführten Abhandlung.

bleibt, an der Luft aber unter Aufnahme von Kohlensäure allmählich fest wird. Dahin sind die Angaben von Bernthsen (1) zu berichtigen, Dessen bei 87 bis 88° schmelzende Blättchen wahrscheinlich saures kohlens. Phenyläthylamin sind (2). Das *salzs. Salz* $C_8H_{12}NCl$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden rhombischen Tafeln, durch Ueberschichten mit dem 5 bis 6 fachen Volum absoluten Aethers in atlasglänzenden Blättchen gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich und schmilzt, vorsichtig erhitzt, zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit *Platinchlorid* giebt es ein aus blaſsgelben, seidenglänzenden Blättchen bestehendes Doppelsalz $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$, welches, wie auch Schulze und Barbieri fanden, in heiſsem Wasser viel reichlicher löslich ist als in heiſsem Alkohol [nicht umgekehrt, wie Bernthsen fand (3)]. Das rückständige *Phenyllactimid* $C_9H_9NO(C_{18}H_{18}N_2O_2?)$ wird durch gelindes Erwärmen mit Alkohol von einer braunen Färbung befreit, dann aus kochendem Alkohol krystallisirt und so in äuſserst feinen seidenglänzenden, im trockenen Zustand höchst elektrischen Nadeln, aus heiſsem Eisessig in etwas derberen Krystallen erhalten. Es schmilzt, im Proberohr erhitzt, zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt dann in wolligen Nadeln; im Capillarrohr schmilzt es bei 290 bis 291° zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zeigt dann denselben Schmelzpunkt. In kaltem und heiſsem Wasser, kaltem Alkohol, Salzsäure und Kalilauge ist es fast, in Aether ganz unlöslich, wenig in kaltem, bedeutend leichter in heiſsem Eisessig und Alkohol. — Das *Phenylalanin* zerfällt demnach bei trockener Destillation nach zwei Richtungen, ähnlich wie Alanin (4) und Leucin (5) im

(1) Ann. Chem. **184**, 307 (zum Theil JB. f. 1875, 681). — (2) Eine nach Bernthsen's Angaben dargestellte Verbindung schmolz bei 105° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung eines constant bei 86 bis 88° schmelzenden Sublimats, war also vielleicht das *neutrale Carbonat*. — (3) Ebenso verhielt sich das Platinsalz der aus Benzoylcyanid dargestellten Base. — (4) Preu, JB. f. 1865, 365. — (5) Kohler, daselbst, 366.

Salzsäurestrom. — Bezüglich der detaillirteren Beschreibung der *Verbindungen des Phenylalanins mit Säuren und Basen* (1) sei auf das Original verwiesen. — *p-Sulfophenylalanin* $C_6H_4(SO_3H)CH_2-CH(NH_2)COOH . H_2O$ wurde erhalten durch Lösen von (20 g) Phenylalanin in (30 g) warmer concentrirter Schwefelsäure, Abkühlen, allmähliches Eintragen von (25 g) Pyroschwefelsäure und Vollendung der unter bedeutender Erwärmung eintretenden Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade (1 Stunde). Aus dem in dem $1^1/_2$ fachen Volum Wasser gelösten Reactionsproduct krystallisirt die Sulfosäure in rosettenförmigen Aggregaten kurzer Prismen, ebenso nach der Entfernung der Schwefelsäure aus der stärker (mit 1 Liter Wasser) verdünnten Lösung durch Bleicarbonat (2) und dem Eindampfen auf etwa $^1/_6$. Sie wird durch Decken mit Wasser von der Mutterlauge befreit (Ausbeute 24 g), welche noch eine syrupförmige Säure (isomere Mono- oder Disulfosäure?) enthält. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether. Mit Salzsäure verbindet sie sich nicht. Das *Baryumsalz* $(C_9H_{10}NSO_5)_2Ba . 4 H_2O$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche an der Luft verwittern; es löst sich in Wasser leicht und mit schwach alkalischer Reaction. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Kalihydrat wurde nicht Tyrosin, dessen Bildung möglich erschien, sondern p-Oxybenzoësäure erhalten. — *p-Nitrophenylalanin* $C_6H_4(NO_2)CH_2-CH(NH_2)COOH$ wird wie folgt dargestellt. 1 Thl. Phenylalanin wird bei 30 bis 40° in 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Eis gekühlt und die berechnete Menge Salpetersäure von 1,51 spec. Gewicht (11,5 g auf 25 g Phenylalanin) tropfenweise unter Umschütteln eingetragen. Man läfst 10 bis 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giefst

(1) JB. f. 1882, 936. — (2) Da das Bleisalz der Sulfosäure in Wasser schwer löslich ist, darf man nicht viel mehr Bleicarbonat anwenden, als zur Bindung der Schwefelsäure erforderlich ist, was durch Tropäolinpapier leicht zu erkennen ist. Die geringe in Lösung gegangene Menge Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt.

in 90 bis 120 Thle. Wasser, filtrirt, erhitzt zum Kochen und trägt Bleicarbonat ein, bis Tropäolinpapier nicht mehr gefärbt wird. Aus dem durch Schwefelwasserstoff entbleiten und auf $^1/_6$ eingedampften Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Nitroproduct als krystallinisches Pulver oder röthliche Krystallkruste ab. Die weiter eingeengte Mutterlauge giebt eine weitere Krystallisation. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe. Das Product wird entweder durch wiederholtes Fällen seiner heifsgesättigten wässerigen Lösung durch 3 bis 4 Vol. Alkohol, oder einer eben solchen salzs. Lösung durch concentrirte Salzsäure und Abscheidung mit Ammoniak gereinigt. Es krystallisirt aus Wasser oder Ammoniak in isolirten oder sternförmig verwachsenen glänzenden Prismen, welche $1^1/_2 H_2O$ enthalten und an der Luft verwittern; aus Alkohol wasserfrei als weifse verfilzte Masse. Im Capillarrohr färbt es sich bei 220° braun und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 240 bis 245°. Es löst sich in kaltem Alkohol schwer, etwas leichter in heifsem, ziemlich schwer in kaltem, viel leichter, aber langsam, in kochendem Wasser (die Lösung reagirt neutral und schmeckt bittersüfs), nicht in Aether. Sehr leicht löst es sich in Ammoniak; beim Kochen mit Kalilauge tritt Rothfärbung und reichliche Entwickelung von Ammoniak ein. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure wurde nur p-Nitrobenzoësäure erhalten. *Salzs. p-Nitrophenylalanin* $C_9H_{10}N_2O_4 . HCl$ bildet, wie oben erhalten, glänzende Prismen oder wellenförmig verwachsene Nadeln des rhombischen Systems, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, schwer in kalter 20 procentiger Salzsäure, nicht in Aether. *p-Nitrophenylalaninkupfer* $(C_9H_9N_2O_4)_2Cu . 2 H_2O$ scheidet sich aus gemischten heifsen Lösungen von 1 g Phenylalanin in 80 Thln. Wasser und 0,5 g Kupferacetat in 20 Thln. Wasser als grünlichblauer Niederschlag ab, der über Schwefelsäure unter Abgabe von 1 Mol. H_2O rein blau wird. Das zweite Molekül entweicht bei 130°. Das Salz ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem schwer, in kaltem Alkohol und Aether nicht löslich. Zur Darstellung (1) von *p-Amidophenylalanin* $C_6H_4(NH_2)CH_2{-}CH(NH_2)$

(1) Dieselbe Verbindung entsteht nach Friedländer (dieser JB. S. 1186)

COOH . H_2O werden 50 g Zinn mit 130 g rauchender Salzsäure übergossen und dazu allmählich 25 g Nitrophenylalanin gesetzt. Man läſst die spontane Erwärmung nicht über 70° steigen, beendigt die Reaction aber auf dem Wasserbade (½ Stunde), gieſst in 2600 g Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Man löst den Rückstand in wenig heiſsem Wasser, übersättigt mit Ammoniak und verjagt den Ueberschuſs auf dem Wasserbade; beim Erkalten krystallisirt das Amidoalanin in kurzen, glänzenden, meist zu Warzen vereinigten spröden Prismen, die sich in kaltem Wasser ziemlich, in heiſsem viel leichter lösen, nicht in Aether und kaltem Alkohol, wenig in heiſsem, aus dem es beim Erkalten in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und schmeckt süſs. Die Schwerlöslichkeit in Alkohol wird zur Reinigung der Verbindung und zu ihrer Abscheidung aus den Mutterlaugen benutzt. In Ammoniak ist sie sehr leicht löslich, beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich *kein* Ammoniak. Das Krystallwasser entweicht erst bei 140° unter Trübwerden der Krystalle. Im Capillarrohr zersetzt sich das Amidophenylalanin bei 245 bis 250° unter Bildung einer braunen Flüssigkeit. *Doppelt-salzs. Amidophenylalanin* $C_9H_{12}N_2O_2 . 2 HCl$ krystallisirt in kurzen glänzenden rechtwinkeligen Prismen oder aus solchen gebildeten Warzen, die sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Das *Platindoppelsalz* $C_9H_{14}N_2O_2PtCl_6$ krystallisirt aus Alkohol in gelben, aus einzelnen Nädelchen bestehenden Massen, aus Wasser in krystallinischen Krusten. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht ganz klar, in Aether nicht löslich. Das *Kupfersalz* $(C_9H_{11}N_2O_2)_2Cu$ bildet amethystfarbige glänzende Nädelchen, die sich in kaltem Wasser sehr wenig, viel leichter in siedendem, kaum in siedendem Alkohol lösen. — Die bei der synthetischen Darstellung des Tyro-

durch Reduction des Dinitrozimmtsäureäthers $C_6H_4(NO_2)CH=C(NO_2)COOC_2H_5$. Erlenmeyer giebt für diese Darstellungsmethode eine detaillirte vereinfachte Vorschrift, welche sich auszüglich nicht wiedergeben läſst.

sins (1) als Nebenproduct gewonnene *p-Oxyphenylmilchsäure*, $C_6H_4(OH)CH_2-CH(OH)COOH$, wird durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt und scheidet sich bei gutem Abkühlen der Lösung allmählich in weifsen Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus, welches sie nicht neben Schwefelsäure, aber bei 100° verlieren. Die wasserhaltige Säure schmilzt im Capillarrohr bei 115 bis 122°, wird dann wieder fest und schmilzt von Neuem bei 139 bis 140°; die entwässerte schmilzt bei 144° und nach dem Abkühlen wieder bei 139 bis 140°. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, wenig in Aether, nicht in Ligroïn. In kaltem Wasser löst sie sich schwerer als in Alkohol, in heifsem aber sehr leicht und meist unter Bildung übersättigter Lösungen. Das *Calciumsalz* $(C_9H_9O_4)_2Ca . 6H_2O$ bildet kleine, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystalle, welche über Schwefelsäure $3H_2O$, dann bei 100° 1 Mol. und den Rest erst bei 130 bis 140° verlieren. — *p-Nitrophenylmilchsäurenitrat* $C_6H_4(NO_2)CH_2-CH(O-NO_2)-COOH$ bildet sich bei sehr allmählichem Eintragen von Phenylmilchsäure in 4 Thle. auf —5° bis —10° abgekühlte Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht. Durch Eingiefsen in Wasser, Auflösen des abgeschiedenen, allmählich teigig werdenden Oeles in heifsem Wasser und Erkalten wird die Verbindung in weifsen Krystallnadeln erhalten; dieselben scheiden sich auch aus der sauren Fällungsflüssigkeit ab. Sie lösen sich leicht in Aether, ziemlich schwer und mit stark saurer Reaction in Wasser. Beim Kochen mit Kali findet Zersetzung statt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure. Die wässerigen Mutterlaugen der p-Nitroverbindung geben an Aether eine gelbe teigige Masse ab, welche jedenfalls die o-Verbindung enthält. Dies geht daraus hervor, dafs bei der Reduction des rohen Nitrirungsproductes mit Zinn und Salzsäure ein Gemisch von *p-Amidophenylmilchsäure* und *Hydrohydrocarbostyril* entsteht: wird die entzinnte Lösung zur Trockne verdampft und in Wasser aufgenommen, so geht erstere als Chlorhydrat in Lösung, während letzteres als krystallinisches

(1) Dieser JB. S. 1186.

weifses Pulver $C_6H_4(NH)CH_2-CH(OH)-CO$ zurückbleibt. Dasselbe sublimirt, im Proberohr erhitzt, anscheinend ohne Zersetzung und schmilzt im Capillarrohr bei 197 bis 198°. In Wasser und Alkohol löst es sich in der Kälte schwer, in der Hitze viel leichter (aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus), in Aether wenig. Alkalien lösen es etwas leichter als Wasser. — *p-Amidophenylmilchsäure*, $C_6H_4(NH_2)CH_2-CH(OH)COOH . ^1/_2H_2O$ wurde durch Verdunsten einer mit Natriumacetat vermischten Lösung ihres salzs. Salzes über Schwefelsäure in krystallinischen Krusten, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser in feinen weifsen Nadeln erhalten. Das Krystallwasser entweicht erst bei 100°. Sie schmilzt bei 188 bis 189° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit. In Wasser und Alkohol ist sie viel leichter löslich als Tyrosin, in Aether unlöslich. Die Lösungen reagiren und schmecken sauer. In Alkalien, kohlens. Alkalien, Ammoniak und Säuren ist sie leicht löslich. Die Piria'sche Reaction zeigt sie nicht. Die Verbindung ist sonach vom isomeren *Tyrosin* gänzlich verschieden. Das *salzs. Salz* $C_9H_{11}NO_3 . HCl$, eine krystallinische Masse, unterscheidet sich vom salzs. Tyrosin ebenfalls sehr wesentlich dadurch, dafs es sich in Wasser und Alkohol ohne Zersetzung leicht löst.

M. Jaffe (1) hat die *Tyrosinhydantoïnsäure* $C_6H_4(OH)C_2H_3(NH-CONH_2)-COOH$ wie folgt dargestellt. Tyrosin wird mit Wasser bis nahe zum Kochen erhitzt, alsdann cyans. Kali in kleinen Portionen eingetragen bis alles Tyrosin gelöst ist und auch beim Ansäuern mit Essigsäure keines ausgeschieden wird. Die stark alkalische, meist grünliche Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, bis zum Syrup abgedampft und dieser mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Auszug verdampft, in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem concentrirten Filtrat krystallisirt die neue Säure in dicken glashellen Nadelaggregaten, aus verdünnter Lösung in grofsen durch-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 306.

sichtigen rhombischen Prismen, an deren Oberfläche stets kleine Mengen weifser undurchsichsichtiger Wärzchen haften, welche durch Umkrystallisiren, auch aus Alkohol, nicht, sondern nur mechanisch zu entfernen sind (das entsprechende Hydantoïn? (1)). Die Krystalle sind luftbeständig, beginnen im Capillarrohr bei 154 bis 155° zu schmelzen, sind aber noch bei 170° nicht ganz flüssig und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die verdünnte wässerige Lösung giebt, mit Millon'schem Reagens erwärmt, intensive Rothfärbung und dunkelrothen Niederschlag. Die Alkalisalze sind leicht, diejenigen vieler Schwermetalle schwer- oder unlöslich. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_{11}NO_4K . H_2O$ krystallisirt aus heifser alkoholischer Lösung in Warzen, aus verdünnter alkoholischer, mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzter Lösung in Aggregaten durchsichtiger Blättchen und Tafeln.

A. Baeyer und W. H. Perkin (2) theilten Näheres (3) über die *Benzoylessigsäure* mit. Zur Darstellung des Aethers werden 100 g Phenylpropiolsäureäther tropfenweise zu 2 bis 3 kg auf 0° abgekühlter Schwefelsäure gesetzt, sodafs die Temperatur niemals 3° übersteigt. Nach zwei bis drei Stunden wird die Mischung auf Eis gegossen und mehrmals mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, über kohlens. Kali getrocknet und abdestillirt. Die Reinigung des so erhaltenen Productes erfolgt durch Lösen in sehr verdünnter Natronlauge, Filtriren, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether. Der *Benzoylessigäther* ist ein farbloses Oel von angenehmem, an Acetessigäther erinnerndem Geruch, welches bei 0° noch flüssig bleibt und bei 265 bis 270° unter geringer Zersetzung siedet. Die wässerig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Durch Einwirkung von Natrium wird *Natriumbenzoylessigäther* erhalten, der aus Alkohol

(1) Vgl. bezüglich des letzteren Blendermann, JB. f. 1882, 1213; (Zeitschr. physiol. Chem. 6, 234). — (2) Ber. 1883, 2128. — (3) JB. f. 1882, 950.

in langen seideglänzenden, an der Luft rasch braun werdenden Nadeln krystallisirt. Die freie *Benzoylessigsäure* C_6H_5–CO–CH_2–COOH, deren Bildung schon angegeben wurde (1), wird aus ihrer Lösung in Aether als fast farblose harte krystallinische Masse erhalten, die bei 85 bis 90° unter Entwickelung von Kohlensäure schmilzt. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz* entsprach der Formel $C_9H_7O_3Ag$. — Der Benzoylessigäther verhält sich im Allgemeinen genau wie Acetessigäther; die Darstellung der folgenden Körper erfolgte nach den vom Acetessigäther her bekannten Methoden. *Aethylbenzoylessigsäure* C_6H_5–CO–CH(C_2H_5)COOH wird durch Verseifung ihres Aethers erhalten, der bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Jodäthyl auf Benzoylessigäther entsteht. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 112 bis 115°. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird ihr Aether nach denselben beiden Richtungen zersetzt, wie Acetessigäther, d. h. ein Theil zerfällt in Propylphenylketon vom Siedepunkt 220 bis 222° (2), Kohlensäure und Alkohol, ein anderer in Benzoësäure, Propionsäure und Alkohol; letzterer ist um so gröfser, je concentrirter die Kalilösung ist. *Diäthylbenzoylessigäther* aus Aethylbenzoylessigäther, Natrium und Jodäthyl dargestellt, ist ein dickes Oel, welches verseift *Diäthylbenzoylessigsäure* C_6H_5–CO–C$(C_2H_5)_2$COOH liefert, eine farblose krystallinische, bei 128 bis 130° schmelzende Masse. Durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilösung wird *Diäthylacetophenon* C_6H_5–CO–CH$(C_2H_5)_2$ als farbloses, bei 229 bis 231° siedendes Oel erhalten. *Allylbenzoylessigäther*, ein dickel Oel, giebt mit kalter verdünnter alkoholischer Kalilösung verseift *Allylbenzoylessigsäure* (3) C_6H_5COCH(CH_2–CH=CH_2)COOH, eine farblose krystallinische Masse, die bei 122 bis 125° schmilzt und in fast allen Lösungsmitteln, aufser Wasser, leicht löslich ist.

(1) JB. f. 1882, 950. — (2) Schmidt und Fieberg, JB. f. 1873, 495 (fehlt im Namenregister); Burcker, JB. f. 1882, 753. — (3) Diese sowie die vorangehenden alkylirten Benzoylessigsäuren enthielten eine schwierig zu entfernende Beimischung von Benzoësäure

Die Ketonspaltung führt zu *Allylacetophenon* $C_6H_5CO-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, einem dicken, bei 235 bis 238° siedendem Oel, welches in essigsaurer Lösung zwei Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufnimmt. *Nitrosobenzoylessigäther* $C_6H_5CO-C(NOH)-COOC_2H_5$, dessen Darstellung schon in der vorläufigen Mittheilung beschrieben ist, bildet lange, bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und bei sofortigem Ansäuern unverändert ausfallen, bei längerem Verweilen in alkalischer Lösung aber in einen neuen, in Wasser löslichen Körper $C_9H_8O_4 = C_6H_5-CO-CH(OH)-COOH$ übergehen. Derselbe, aus Wasser in kleinen Prismen krystallisirend, hat den Charakter einer Säure. Das Silbersalz entsprach der Formel $C_9H_7O_4Ag$. *Dibenzoylessigäther* entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf in Aether suspendirten Natriumbenzoylessigäther als ein sehr dickes Oel. Durch Verseifung desselben entsteht die *Dibenzoylessigsäure* $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$, welche aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 109° krystallisirt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie hauptsächlich in Kohlensäure, Acetophenon und Benzoësäure gespalten, durch anhaltendes Kochen mit Wasser dagegen in Kohlensäure und *Dibenzoylmethan* $(C_6H_5CO)_2CH_2$. Dieses krystallisirt aus heifsem Holzgeist in grofsen Tafeln des rhombischen Systems, schmilzt bei 81° und scheint über 200° unzersetzt zu destilliren. In Alkalien ist es leicht löslich und wird durch Säuren unverändert abgeschieden. Durch Einwirkung von Natriumäthylat und Benzoylchlorid wird es unter sofortiger Abscheidung von Chlornatrium in *Tribenzoylmethan* $(C_6H_5CO)_3CH$ übergeführt, welches aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in kleinen Nadeln krystallisirt. Das Tribenzoylmethan schmilzt bei 224 bis 225° und sublimirt ohne merkliche Zersetzung. In verdünntem alkoholischem Kali löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder in flockigen Nadeln gefällt.

Erhitzt man nach J. Plöchl (1) Benzaldehyd und Hippursäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung, so krystallisiren beim Erkalten glänzende gelbe Nadeln aus; die Hauptmenge des Productes wird aus der essigs. Lösung durch Wasser abgeschieden. Die durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigte Verbindung (80 Proc. der berechneten Menge betragend) schmilzt bei 164 bis 165°, reagirt schwach alkalisch, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heißem Alkohol. Sie hat die Formel $C_{32}H_{24}N_2O_5$ und ist nach ihrem Verhalten als das Anhydrid einer *Benzoylimidozimmtsäure* $C_6H_5-CH-CH(NCOC_6H_5)COOH$ (CH und N durch Bindungsstrich verbunden) anzusehen. Das Anhydrid ist sehr beständig und schwierig in die entsprechende Säure überzuführen, am besten durch zweitägiges Erhitzen mit verdünnten Säuren am Rückflußkühler, resp. kürzere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Das Erhitzen ist zu unterbrechen, sobald an Stelle der gelben Farbe des Anhydrids die weiße der Säure getreten ist. Aus heißem Alkohol krystallisirt die Säure in glänzenden monoklinen Nadeln, ähnlich der Hippursäure, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen, sich kaum im Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bromwasserstoff und salpetrige Säure sind ohne Einwirkung auf dieselbe, wodurch die zweite, noch in Frage kommende Constitutionsformel $C_6H_5-CH=C(NHCOC_6H_5)-COOH$ (Benzoyl*amido*zimmtsäure) unwahrscheinlich wird. Die Benzoylimidozimmtsäure wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 120° bis zur Verflüssigung, oder durch Kochen mit mindestens 2 Mol. Kalihydrat bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung in Benzoësäure, Ammoniak und *Phenylglycidsäure* $C_6H_5-CH-CH-COOH$ (die beiden CH durch –O– verbunden) gespalten. Nach dem ersten Verfahren bildet sich ein indifferentes Nebenproduct, welches beim Behandeln mit Soda ungelöst bleibt, aus verschiedenen Medien in prächtig schillernden monoklinen Nadeln

(1) Ber. 1883, 2815.

krystallisirt, bei 171° schmilzt und beim Erhitzen veilchenartig riechende Dämpfe entwickelt (ein polymeres Phenyläthylenoxyd). Aus der alkalischen Lösung wird durch Mineralsäuren zuerst die Benzoësäure und erst nach deren völliger Fällung die neue Säure abgeschieden. Dieselbe krystallisirt aus Chloroform in atlasglänzenden Blättchen, ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 154 bis 155° unter Kohlensäureentwickelung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Dieselbe Säure entsteht auch immer in sehr geringer Menge neben Phenyläthylaldehyd beim Kochen von *Phenyl-β-brommilchsäure* (1) C_6H_5–CHBr–CH(OH)–COOK mit wässerigen Alkalien. Behandelt man ferner die letztere Säure mit alkoholischem Kali, so entstehen in geringerer Menge zwei verschiedene Kalisalze (das Hauptproduct der Reaction ist ein Harz — polymerisirter Phenyläthylaldehyd); das eine derselben giebt mit Mineralsäuren die obige Phenylglycidsäure, das andere, welches nach seiner Bildung nur *α-hydroxyzimmts. Kali* C_6H_5–CH=C(OH)–COOK sein kann, liefert, wie das *phenyloxyacryls. Kali* von Glaser (2), Phenyläthylaldehyd und Stycerinsäure, ist aber von dem Glaser'schen Salze verschieden. Das Glaser'sche Salz, welches aus Phenyl-α-brommilchsäure entsteht, mufs demnach *β-hydroxyzimmts. Kali* C_6H_5–C(OH)=CH–COOK sein. In der That giebt, wie Plöchl fand, Phenyloxyacrylsäureäther, mit Natriumamalgam behandelt, nicht die beständigere α-, sondern β-Phenylmilchsäure vom Schmelzpunkt 94°; die α-Säure entsteht dagegen leicht aus dem α-hydroxyzimmts. Kali durch Natriumamalgam. Die Phenylglycidsäure giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° analog der Glycidsäure (3) eine *Phenylamidomilchsäure*. Dieselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 189 bis 190°, ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Mit Bromwasserstoff verbindet sich die Phenylglycidsäure *nicht*, was Plöchl aus der relativ gröfseren

(1) Lipp, dieser JB. S. 1188. — (2) Ann. Chem. Pharm. **147**, 100. — (3) Melikoff, JB. f. 1880, 779.

Unbeständigkeit der (etwa zu erwartenden) Phenyl-β-brommilchsäure erklärt. Bezüglich der weiteren theoretischen Betrachtungen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

A. Lipp (1) hat die bei der Darstellung von Phenyläthylaldehyd durch Einwirkung von Natronhydrat auf Phenylchlormilchsäure (2) als Nebenproduct entstehende *Phenylglycerinsäure* näher untersucht. Zur Gewinnung derselben aus dem Destillationsrückstand des Phenyläthylaldehyds wird dieser auf dem Wasserbade möglichst eingedampft und mit Aether extrahirt. Der erstarrte, noch bräunliche Aetherrückstand wird über Schwefelsäure vollständig getrocknet und mit absolutem Aether behandelt, welcher zunächst die Verunreinigungen löst, dann aus warmem Aether umkrystallisirt. Sie bildet durchsichtige glänzende, monokline Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether, kaum in kaltem Benzol und Chloroform. Sie schmilzt bei 143 bis 144° unter geringer Zersetzung und zerfällt bei 160° ziemlich glatt in Phenyläthylaldehyd, Kohlensäure und Wasser. Das *Silbersalz* C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-COOAg wird aus dem Ammoniaksalz als weifser flockiger Niederschlag erhalten. Diese Eigenschaften sind bis auf den Schmelzpunkt die der von Anschütz und Kinnicutt (3) beschriebenen Säure. Der vollkommene Beweis der Identität ergab sich aus der Vergleichung des *Dibenzoylphenylglycerinsäureäthers* mit dem früher (3) beschriebenen. Lipp erhielt denselben durch Erhitzen von Phenylglycerinsäureäther (durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure gewonnen) mit etwas über 2 Mol. Benzoylchlorid auf 150° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol in gut ausgebildeten Krystallen der von Bodewig (4) beschriebenen Form vom Schmelzpunkt 109°, leicht löslich in Toluol und Aether, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, nicht in Wasser. Auf dem von

(1) Ber. 1883, 1286. — (2) Erlenmeyer und Lipp, dieser JB. S. 1189. — (3) JB. f. 1879, 721. — (4) JB. f. 1879, 722.

Anschütz und Kinnicutt eingeschlagenen Wege erhielt Lipp statt des Aethers die freie *Dibenzoylphenylglycerinsäure* C_6H_5-CH($OCOC_6H_5$)-CH($OCOC_6H_5$)COOH. Dieselbe ist in kaltem Wasser nicht löslich, äufserst schwer in kochendem, wenig in Alkohol, sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Benzol, aus dem sie in Nädelchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 187° unter Gasentwickelung. Ihre Lösung reagirt stark sauer, sie zersetzt die kohlens. Alkalien. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung konnte ihr Aether nicht erhalten werden. — Durch Behandlung von Phenylglycerinsäure mit kalter rauchender Bromwasserstoffsäure wurde eine mit der Glaser'schen Säure isomere *Phenyl-β-brom-α-hydroxypropionsäure* erhalten.

O. Widmann (1) machte eine Mittheilung über die *Nitrooxypropylbenzoësäure* $C_6H_3[COOH_{[1]}, NO_{2[3]}, C(CH_3)_2OH_{[4]}]$ (2) und ihre Derivate. Die Salze derselben werden im Allgemeinen durch Kochen der Säure mit Carbonat und Wasser und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. *Ammoniumsalz* $C_{10}H_{10}NO_5(NH_4) . 2H_2O$. Spröde, glänzende, äufserst leicht lösliche Nadeln, die im Exsiccator wasserfrei werden. *Silbersalz* $C_{10}H_{10}NO_5Ag . {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus warmer Lösung in Nadeln, aus kalter in wohlausgebildeten Prismen oder rhombischen Tafeln, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Es ist sehr wenig lichtempfindlich. *Calciumsalz* $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Ca$, weifse, auch in warmem Wasser schwer lösliche Nadeln. *Baryumsalz* $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Ba . 6H_2O$; wird durch Eindampfen der Lösung im Wasserbade als glasige Masse, bei langsamem Verdunsten in spröden glänzenden Nadeln erhalten, welche im Exsiccator $2^1/_2$ Mol. Wasser, den Rest bei 100° verlieren. Löst sich bei 13° in 11 Thln. Wasser. *Bleisalz* $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Pb . 5H_2O$, scheidet sich beim Abkühlen der siedenden Lösung in kleinen glänzenden spröden Prismen ab,

(1) Ber. 1883, 2567. — (2) JB. f. 1882, 618 [aus Ber. 1883, 2547; da-
leser beute an Oxysäure aus 100 g Nitro-

löslich in 392 Thln. Wasser von 18°. Verliert im Exsiccator 2½, bei 100° 3 Mol. Wasser, den Rest auch bei 160° noch nicht. *Kupfersalz* $(C_{10}H_{10}NO_5)_2Cu \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, ist in warmem und kaltem Wasser schwer löslich (in 190 Thln. bei Zimmertemperatur) und krystallisirt daraus in prismatischen oder kubischen Formen, leicht löslich in Alkohol, aus dem es in feinen grünen Nadeln krystallisirt. Zersetzt sich schon oberhalb 125°. *Nitroacetyloxypropylbenzoësäure*, $C_6H_3[COOH, NO_2, C(O{-}COCH_3)(CH_3)_2]$, entsteht durch Erhitzen der vorigen Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 100° und mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol. Das verbleibende Oel krystallisirt sehr langsam in farblosen rhomboïdalen Prismen, welche bei 131 bis 133° schmelzen und in hohem Grade zu Ueberschmelzung neigen. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, äufserst leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. *Salze der Nitropropenylbenzoësäure* $C_6H_3(COOH, NO_2, C_3H_5)$. *Ammoniumsalz* $C_{10}H_8NO_4(NH_4)$. Aeufserst leicht lösliche Prismen, welche bei 100°, sogar schon über Schwefelsäure Ammoniak verlieren. *Silbersalz* $C_{10}H_8NO_4Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen federigen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. *Calciumsalz* $(C_{10}H_8NO_4)_2Ca \cdot 2H_2O$. Aus warmer Lösung in feinen Nadeln, die sich bei 16° in 180 Thln. Wasser lösen und bei 140° wasserfrei werden. *Baryumsalz* $(C_{10}H_8NO_4)_2Ba \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$. Aus heifser Lösung in kleinen Nadeln, bei 18° in 235 Thln. Wasser löslich, viel leichter in der Wärme. Verpufft beim Erhitzen. *Kupfersalz* $(C_{10}H_8NO_4)_2Cu \cdot H_2O$, wird durch Fällung als blaugrüner, unlöslicher Niederschlag erhalten. Vorsichtig erhitzt giebt es ein Sublimat von langen weifsen, in Kalilauge löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. *Amidooxypropylbenzoësäure* $C_6H_3[COOH, NH_2, C(OH)(CH_3)_2]$ entsteht durch Vermischen einer stark ammoniakalischen Lösung von (5 g) Nitrosäure (1) mit einer Lösung von (40 g) Ferrosulfat und Erwärmen im Wasserbade. Man filtrirt, säuert mit Essigsäure an und

(1) Schwefelwasserstoff ist auf eine alkalische Lösung derselben ohne Wirkung.

extrahirt 15 mal mit Aether, indem man nach jeder dritten Extraction wiederum Essigsäure zusetzt. Die in dem Aetherrückstande sich bildenden Krystalle werden abgeprefst und mit Aether gewaschen. Die Amidosäure krystallisirt aus Aether in farblosen glänzenden Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen, sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, kaum in Benzol lösen. Sie ist sowohl eine sehr schwache Säure als Base, die ammoniakalische Lösung giebt beim Verdampfen zur Trockne einen grofsen Theil des Ammoniaks, die salzs. Lösung giebt an Aether freie Säure ab. Beim Kochen mit Salzsäure wird Amidopropenylbenzoësäure gebildet (siehe weiter unten). *Acetamidooxypropylbenzoësäure* $C_6H_3[COOH, NH(COCH_3), C(OH)(CH_3)_2]$ wird durch Verreiben der Amidosäure mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter freiwilliger Erhitzung erhalten. Nach einigen Minuten erstarrt die Mischung zu einem harten spröden Körper, aus dem man durch Lösen in viel kochendem Alkohol und Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver erhält, das bei 280° noch nicht schmilzt. Aus der Leichtigkeit der Acetylirung läfst sich schliefsen, dafs das Acetyl Wasserstoff des Amids, nicht des Hydroxyls ersetzt hat. Wird bei der Darstellung Ueberschufs von Acetanhydrid angewendet und erhitzt, so entsteht eine andere, um H_2O ärmere Verbindung (1). *Amidopropenylbenzoësäure* $C_6H_3(CO_2H, NH_2, C_3H_5)$ wird aus der Nitrosäure (5 g) durch Lösen in viel Ammoniak und Zusatz von Ferrosulfatlösung (42 g) erhalten (Schwefelammonium, sowie Zinn und Salzsäure reduciren die Nitrosäure nicht). Das Filtrat vom Eisenhydroxyd, mit Essigsäure schwach angesäuert, wird milchig und scheidet die Amidosäure nach 1 bis 1½ Tagen in zolllangen Nadeln ab. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Aether ausgezogen werden. Sie schmilzt bei 93 bis 94°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich. Aus der Lösung in Benzol wird sie durch Ligroïn in blätterigen Krystallen abgeschieden. Das *salzs. Salz* $C_{10}H_{11}NO_2 . HCl$ krystallisirt

(1) Siehe diesen JB. S. 1208.

in langen farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen, das *Chloroplatinat* in hellgelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Auch ein *Acetat* $C_{11}H_{11}NO_2 . C_2H_4O_2$ läfst sich erhalten, indem man eine Mischung des salzs. Salzes und Natriumacetats mit Aether extrahirt und denselben abdestillirt; in dem öligen, viel freie Amidosäure enthaltenden Rückstand bilden sich farblose glänzende wasserhaltige Prismen des Acetats. Dieselben schmelzen bei 160° unter heftiger Gasentwicklung und Umwandlung in einen neuen festen Körper. An der Luft zerfallen die Krystalle bald zu einem gelben, schwer schmelzbaren, wasserfreien Pulver. *Acetamidopropenylbenzoësäure* $C_6H_3[COOH, NH(COCH_3), C_3H_5]$ entsteht aus Amidopropenylbenzoësäure unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie Acetamidooxypropylbenzoësäure. Das Product löst sich aber in verdünntem warmem Alkohol und krystallisirt daraus in flachen Nadeln, die unscharf bei 210 bis 212° schmelzen. In kochendem Wasser löst sich die Amidosäure schwer und krystallisirt beim Abkühlen in langen Nadeln. Ebenso verhält sie sich gegen verdünnte Schwefelsäure; beim Kochen mit Salzsäure wird sie dagegen theils verseift, theils in das Chlorid einer neuen Base übergeführt (1). Beim Kochen von Amidopropenylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid scheint ein *Diacetylderivat* (Schmelzpunkt 215 bis 216°) zu entstehen.

Als *Methylcumazonsäure* bezeichnet Derselbe (2) eine mit der Acetamidopropenylbenzoësäure (3) isomere Verbindung $C_{12}H_{13}NO_3$, welche durch Kochen von Acetamidooxypropylbenzoësäure (3) mit Salzsäure, sowie auch dann erhalten wird, wenn man *Amidooxypropylbenzoësäure* (4) mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid einige Minuten nach dem Eintritt vollständiger Lösung kocht und die Lösung mehreremal mit Alkohol abdampft. Sie entsteht ferner, aber in weniger glatter Reaction, beim Eindamfen von Acetamidopropenylbenzoësäure mit Salzsäure. Die Methylcumazonsäure krystallisirt aus Alkohol

(1) Siehe den folgenden Artikel. — (2) Ber. 1883, 2576. — (3) Dieser JB. im vorangehenden Artikel. — (4) Daselbst, S. 1206.

in kleinen, farblosen, glänzenden Rhomboëdern oder rhombischen Tafeln, die bei 217 bis 218° schmelzen und zu einem Glas erstarren. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser, selbst kochendem, unlöslich. Dagegen löst sie sich sehr leicht in kalter verdünnter Säure (Unterschied von der Acetamidopropenylbenzoësäure). Sie ist eine tertiäre Base und wird von salpetriger Säure nicht verändert. Jedoch konnte mit Jodäthyl keine reine Ammoniumbase erhalten werden. Das *saure Sulfat* $C_{12}H_{13}NO_3 . H_2SO_4 . H_2O$ krystallisirt aus der zum Syrup abgedampften Lösung der Base in der kleinsten Menge Schwefelsäure in weifsen feinen seideglänzenden Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 100 bis 140° wasserfrei werden. Das *salzs. Salz* bildet äufserst leicht lösliche spröde Nadeln, es bleibt bei wiederholtem Abdampfen seiner Lösung zu Trockne unzersetzt. Das *Chloroplatinat* $(C_{12}H_{13}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen der stark salzs. Lösung in wohlausgebildeten viereckigen Tafeln oder kubischen Krystallen, beim Erkalten in dunkelgelben Prismen. Wird eine alkalische Lösung von Methylcumazonsäure mit Natriumamalgam behandelt und dann mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich nach einiger Zeit *Acetamidocuminsäure* $C_6H_3[COOH, NH(COCH_3), C_3H_7]$ als krystallinischer Niederschlag ab. Dieselbe Verbindung wird durch Kochen von *m-Amidocuminsäure* (aus Nitrocuminsäure am bequemsten durch die berechnete Menge Ferrosulfat und Ammoniak zu gewinnen) mit Essigsäureanhydrid erhalten. Sie scheidet sich aus heifsem Alkohol bei langsamem Erkalten in feinen Nadeln, bei schnellerem als Pulver ab und schmilzt bei 246°. Gegen kochende Salzsäure und alkoholische Kalilauge ist die Methylcumazonsäure sehr beständig. Widmann stellt für sie die Formel $C_6H_3(COOH)=[-C(CH_3)_2-O-C(CH_3)=N-]$ auf, indem Er sie von einem hypothetischen *Cumazon* $C_6H_4=[-C(CH_3)_2-O-CH=N-]$ ableitet. Eine analoge, um $C(CH_3)_2$ ärmere Verbindung $C_6H_4=[-O-C(CH_3)=N-]$ ist von Ladenburg (1) aus

(1) JB. f. 1876, 698.

o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid erhalten worden. *Aethylcumazonsäure* $C_6H_3(COOH)=[-C(CH_3)_2-O-C(C_2H_5)=N-]$ entsteht beim Kochen von Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Propionsäureanhydrid (1). Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden, wohlausgebildeten schiefen Pyramiden, schmilzt bei 202° und ist in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich. Das *salzs. Salz* krystallisirt in Nadeln, die sich in Wasser äufserst leicht lösen, ebenso das *saure Sulfat* $C_{13}H_{15}NO_3 . H_2SO_4$. *Phenylcumazonsäure* $C_6H_3(COOH)=[-C(CH_3)_2-O-C(C_6H_5)=N-]$ entsteht durch Erwärmen von Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100 bis 120° unter lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Man kocht das Product mit wenig Alkohol, wäscht das Ungelöste mit etwas kaltem Alkohol, kocht mehreremal mit viel Wasser und krystallisirt dann aus Alkohol. Die so erhaltenen durchsichtigen Krystalle sind eine Verbindung von 2 Mol. Phenylcumazonsäure mit 1 Mol. Alkohol. Zur Gewinnung der reinen Phenylcumazonsäure wird der mit Wasser ausgekochte Körper in kochender verdünnter Schwefelsäure gelöst und das beim Abkühlen in dünnen glänzenden Blättchen abgeschiedene *saure Sulfat* $C_{17}H_{15}NO_3 . H_2SO_4 . 2 H_2O$ durch Kochen mit Natriumacetat zersetzt. Die so erhaltene Phenylcumazonsäure schmilzt bei 219 bis 220° und ist in Wasser nicht, in Alkohol langsam aber reichlich löslich. Das Sulfat wird durch Kochen mit Wasser gröfstentheils in seine Bestandtheile zerlegt.

C. Riedel (2) hat durch Oxydation des *β-Aethylbenzochinolin* $C_6H_4=[-CH=C(C_2H_5)-CH=N-]$ von Baeyer und Jackson (3) mit Chromsäure in schwefels. Lösung *β-Benzochinolincarbonsäure* $C_6H_4=[-CH=C(COOH)-CH=N-]$ und durch weitere Oxydation derselben eine neue (1, 2, 3, 5) *Pyridintricarbonsäure* erhalten. Die β-Benzochinolincarbonsäure wurde durch Eindampfen

(1) Ein Versuch, durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure die Cumazonsäure selbst zu erhalten, gab kein Resultat. — (2) Ber. 1883, 1609. — (3) JB. f. 1880, 589; daselbst *β-Aethylchinolin* genannt, wofür Riedel nach dem Vorgange von Skraup (JB. f. 1881, 910) obigen Namen vorzieht.

ihrer wässerigen Lösung in schwach gelblichen undeutlichen Krystallen erhalten. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Sie schmilzt bei 271 bis 272° (uncorr.) unter geringer Bräunung und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab. Sie giebt Salze mit Säuren und mit Basen. Die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich. Das chlorwasserstoffs. Salz krystallisirt in langen farblosen Nadeln; das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_7NO_2 . HCl)_2PtCl_4$ bildet derbe, orangegelbe, concentrisch gruppirte Nadeln und ist in kaltem Wasser beträchtlich, in heifsem leicht löslich. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche *pikrins. Salz* scheidet sich aus der Mischung einer heifsgesättigten alkoholischen Lösung mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung in Büscheln langer feiner Nadeln aus, die bei 216° unter Zersetzung schmelzen. Von den Metallsalzen sind die der *Alkalien* in Wasser leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche mit Kalkhydrat destillirt, in Kohlensäure und Chinolin zerfallen. Durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes wird ein unlösliches blaugrünes *Kupfersalz* und ein weifses, am Lichte bald violett werdendes *Silbersalz* erhalten; letzteres ist in heifsem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Prismen. Nach diesen Eigenschaften, sowie der Identität der Krystallform des Platindoppelsalzes ist die β-Benzochinolincarbonsäure identisch mit der Chinolincarbonsäure, welche durch Erhitzen von *Acridinsäure* (1) auf 130° erhalten wird. Die durch weitere Oxydation neben Oxalsäure entstehende *Pyridintricarbonsäure* krystallisirt aus ihrer eingeengten Lösung in weifsen, concentrisch gruppirten Nädelchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; die Lösung wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt. Sie erweicht bei 145 bis 150° und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; bei höherer Temperatur erstarrt sie wieder vollständig und schmilzt bei 275° noch nicht, ist also wahrscheinlich in p-Pyridincarbonsäure übergegangen. Das *Kupfersalz* der Tricarbonsäure ist auch in verdünnter Essigsäure

(1) Gräbe und Caro, JB. f. 1880, 545.

sehr wenig löslich; beim Erhitzen desselben mit Kalkhydrat tritt Pyridingeruch auf.

Salze. Chinolinmonocarbonsäure-Platinchlorid $(C_{10}H_7NO_2 . HCl)_2$ $PtCl_4$ krystallisirt nach K. Haushofer (1) im asymmetrischen System. a : b : c = 0,6522 : 1 : 0,5827. α = 85°22′, β = 89°36′, p = 94°12′. Combination d = $\bar{'P}'\infty$ (101), p = ∞P′, (110), q = ∞,P ($1\bar{1}0$), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), s = ,P ($\bar{1}11$), t = P, ($11\bar{1}$), r = 2 $\breve{P}$ 2 (121). Meistens jedoch kleine Täfelchen, nur gebildet von d, b und q. Flächen etwas convex. Winkel b : d = 90°36′, p : d = 57°19′, p : b = 54°24′, p : q = 65°10′, b : t = 56°15′. Die Auslöschungsrichtung auf d schneidet die Kante db unter etwa 36°.

W. Königs und G. Körner (2) haben die durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali entstehende *Oxycinchoninsäure* $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$ näher untersucht (3). Bei Anwendung von 5 Thln. Kali und wenig Wasser auf 1 Thl. Cinchonin wird $^1/_2$ Thl. Oxycinchoninsäure erhalten, welche erst über 310° [nicht bei 279 bis 280° (4)] schmilzt. Ihr *Silbersalz* in einem Kohlensäurestrom erhitzt, giebt aufser *Chinolin* ein festes Sublimat von *Carbostyril*. Die früher (3) beschriebene Chlorcinchoninsäure $C_9H_5ClN(CO_2H)$ tauscht beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol das Chlor mit Leichtigkeit gegen Aethoxyl aus. Die so entstehende *Aethoxycinchoninsäure* $C_9H_5(OC_2H_5)N(CO_2H)$ = $C_{12}H_{11}NO_3$ wird von unveränderter Säure durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren mit Soda und Fällen mit Natriumacetat getrennt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in haarförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem. Mit *Bleiacetat* giebt sie einen schwer löslichen, mit *Silbernitrat* einen gelatinösen Niederschlag, welcher aus viel heifsem Wasser krystallisirt und dann der Formel $C_{12}H_{10}NO_3Ag . C_{12}H_{11}NO_3$ entspricht. Die salzs. Lösung der Aethoxycinchoninsäure scheidet mit Platinchlorid ein schön

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 398. — (2) Ber. 1883, 2152. — (3) JB. f. 1879, 806. — (4) Weidel, JB. f. 1881, 972.

krystallisirendes *Platindoppelsalz* $(C_{12}H_{11}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$ aus. Wird die Aethoxycinchoninsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt sie wieder gegen 170° um bei 239 bis 240° aufs Neue zu schmelzen; sie hat hierbei eine Umwandlung in den isomeren *Oxycinchoninsäure-Aethyläther* $C_9H_5(OH)NCOOC_2H_5$ erlitten, welcher durch Umkrystallisiren des mit kalter Sodalösung gewaschenen Rückstandes aus kochendem verdünnten Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 206 bis 207° erhalten wird. Derselbe Aether entsteht aus oxycinchonins. Silber durch Jodäthyl. Er löst sich nicht mehr in verdünnten Säuren und Sodalösung, aber in Aetznatron; durch längeres Kochen mit Sodalösung wird er verseift. Das saure äthoxycinchonins. Silber (siehe oben) giebt beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ein flüssiges Destillat von Aethylcarbostyril (Siedepunkt 260°), aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Carbostyril gewonnen werden konnte, und ein Sublimat von *Aethoxycinchoninsäure-Aethyläther* $C_9H_5(OC_2H_5)N(COOC_2H_5)$, welches durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Säuren leicht von Aethylcarbostyril getrennt werden kann. Derselbe Diäthyläther ertsteht auch bei der Behandlung des aus einer Lösung von äthoxycinchonins. Ammoniak durch Silbernitrat gfällten neutralen Silbersalzes mit Jodäthyl. Er krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Aus der Beziehung der Oxycinchoninsäure zum Carbostyril folgt, dafs sie das Hydroxyl in der α-Stellung enthält. Da ferner die Cinchoninsäure oxydirt Pyridintricarbonsäure liefert (1), so mufs sie das Carboxyl im Pyridinkern enthalten und zwar in der γ-Stellung, da die durch Oxydation des β-Aethylchinolins entstehende Säure (2) von der Cinchoninsäure verschieden ist. Es ergiebt sich hiernach für die *Oxycinchoninsäure* die Formel C_6H_4=[–C(COOH)=CH–C(OH)=N–] und für die *Cinchoninsäure* C_6H_4=[–C(COOH)=CH–CH=N–]. Auch das *Cincholepidin*, welches durch Oxydation einerseits in Cinchoninsäure, andererseits in Picolindicarbonsäure überführbar ist, sowie das daraus darstellbare *Picolin* und die zugehörige *Picolinmono-*

(1) Skraup, JB. f. 1879, 807. — (2) Riedel, dieser JB. S. 1210.

carbonsäure müssen das Methyl resp. Carboxyl in der γ-Stellung enthalten. — Wie die Cinchoninsäure, so nimmt auch das *Apocinchen* beim Schmelzen mit Kali ein Atom Sauerstoff auf und büfst dabei seine basischen Eigenschaften ein, ebenso die *Chinolinsäure* beim Schmelzen mit 5 Thln. Kali und wenig Wasser. Die so entstandene *Oxychinolinsäure* $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$ krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in kleinen derben Krystallen, die sich bei 254° schwärzen ohne zu schmelzen. Sie löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem, schwer in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt. Sie ist eine starke Säure, da ihre wässerige Lösung die Salze starker Mineralsäuren unter Bildung saurer Salze zerlegt. Das *saure Silbersalz* $C_7H_4NO_5Ag$ scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat in langen, schwer löslichen Nadeln ab; durch Chlorbaryum fällt das *saure Baryumsalz* $(C_7H_4NO_5)_2Ba . 4H_2O$, welches aus heifsem Wasser in charakteristischen, federartig gruppirten Nadeln krystallisirt. *Bleinitrat* erzeugt einen voluminösen schwer löslichen, *Kupferacetat* erst beim Erwärmen einen blafsgrünen Niederschlag. Eine neutrale Lösung der Säure giebt mit Calcium- und Baryumacetat gallertartige, beim Erwärmen sich lösende und dann wieder krystallinisch abscheidende Fällungen. Das saure Silbersalz giebt beim Erhitzen ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches ein Oxypyridin zu sein scheint. Schmelzpunkt 106°.

Läfst man nach S. Gabriel (1) *Benzoylessigcarbonsäure* $C_6H_4(COOH)-CO-CH_2-COOH$ (1 g), in der eben ausreichenden Menge Natronlauge gelöst, mit salzs. Hydroxylamin (0,59 g) und Soda (0,5 g) 24 Stunden stehen, so bewirkt Salzsäure eine krystallinische Fällung einer in fixen Alkalien und Ammoniak leicht, in heifsem Wasser schwierig, noch weniger in kaltem, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ ($= C_{10}H_8O_5 + NH_3O - 2H_2O$), welche als *inneres Anhydrid*

(1) Ber. 1883, 1992; vgl. JB. f. 1881, 798.

einer *β-Isonitrosopropion-o-benzoësäure* $C_6H_4<\begin{matrix} C-CH_2-COOH \\ \diagdown \\ COON \end{matrix}$

aufzufassen und jedenfalls durch Wasserabspaltung aus der zunächst gebildeten Verbindung $C_6H_4(COOH)C(NOH)CH_2COOH$ entstanden ist. Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit heifser Silbernitratlösung das *Silbersalz* $C_{10}H_6NO_4Ag$ als weifse pulverige, aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Fällung. Das Anhydrid schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei einer wechselnden, mehr oder minder unter 150° liegenden Temperatur unter Gasentwicklung; bis zum Aufhören der Gasentwicklung (Kohlensäure) erhitzt schmilzt es constant bei 158°, indem es in das *innere Anhydrid der Phenylmethylacetoxim-o-carbonsäure*

$C_6H_4<\begin{matrix} C-CH_3 \\ \diagdown \\ COON \end{matrix} = C_9H_7NO_2$ übergegangen, dasselbe. Der letztere

Körper scheidet sich ebenfalls aus einer mit salzs. Hydroxylamin vermischten Lösung von freier Benzoylessigcarbonsäure nach einigen Tagen in Krystallblättchen ab und er wird ferner erhalten, wenn man (1,2 g) *Acetophenoncarbonsäureäther* (durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und Fällen mit Wasser als ein Oel gewonnen) mit (0,6 g) salzs. Hydroxylamin und (0,5 g) Soda in alkoholisch-wässeriger Lösung zwei Tage stehen läfst, dann eindampft und den Rückstand aus siedendem Wasser oder heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet lange, feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 157 bis 159°. *Tribromacetophenoncarbonsäure* (1) und salzs. Hydroxylamin wirken in wässerig-alkoholischer Lösung innerhalb 24 Stunden nicht aufeinander ein, während bei Zusatz von Soda sehr bald der Geruch des Bromoforms auftritt, die Zersetzung der Tribromacetophenoncarbonsäure anzeigend. Kocht man dagegen die Verbindung $C_9H_7NO_2$ (2 g) mit Brom (8 bis 10 g) und Eisessig (50 g) bis das überschüssige Brom verjagt ist, so setzt sich schon aus der heifsen Flüssigkeit ein körnig-

(1) JB. f. 1877, 661.

krystallinischer Bodensatz des *Dibromderivates* $C_9H_5Br_2NO_2$ (nicht, wie erwartet, des Triderivates) ab. Dasselbe ist auch in siedendem Alkohol äufserst schwer löslich, leichter in siedendem Eisessig, aus dem es in zackigen Schuppen vom Schmelzpunkt 223 bis 223,5° krystallisirt. — Das Verhalten der Benzoylessigcarbonsäure gegen Hydroxylamin spricht zu Gunsten der oben dafür gebrauchten Formel; für die Phtalylessigsäure wird dadurch noch kein endgültiger Entscheid zwischen den beiden möglichen Formeln (1) getroffen.

E. Fischer und H. Koch (2) berichteten über den *Phtalylacetessigäther*. Während Phtalsäureanhydrid auf Acetessigäther nach Gabriel (3) erst bei 130° einwirkt, geräth beim Eintragen von Phtalylchlorid in Aether, in welchem Natracetessigäther ($^1/_7$ bis $^1/_6$ des Aethers) suspendirt ist, die Flüssigkeit ins Sieden und die Natriumverbindung geht in eine gelbe, zum Theil rothe Masse über. Nachdem die Reaction, welche wesentlich nach der Gleichung $C_6H_4C_2O_2Cl_2 + 2 NaC_6H_9O_3 = 2 NaCl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4{-}C_2O_2{-}C_6H_8O_3$, nach welcher auch die Mengen der Materialien zu bemessen sind, verläuft (also unter Rückbildung eines Theils des Acetessigäthers), durch Kochen am Rückflufskühler vollendet ist, wird abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat enthält nur wenig Phtalylacetessigäther, die Hauptmenge wird aus dem mit Wasser ausgewaschenen Rückstand durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gewonnen; die wässerige Mutterlauge scheidet beim Kochen einen dunkelgrünen krystallinischen Körper aus, der sich in Alkalien mit schön rother Farbe löst. *Phtalylacetessigäther* $C_6H_4(CO)_2C_6H_8O_3$ bildet farblose, bei 124° schmelzende Prismen. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er unter Rückbildung von Phtalsäure zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht; durch Wasser fällt ein neuer, anfangs harziger, dann krystallinischer Körper. Aus der Lösung des Aethers in alkoholischer Kalilösung scheiden sich alsbald schöne Krystalle ab,

(1) JB. f. 1881, 798. — (2) Ber. 1883, 651. — (3) JB. f. 1881, 798.

welche das Kalisalz des durch Schwefelsäure entstehenden Körpers zu sein scheinen. Ebenso wie Phtalylchlorid reagirt Succinylchlorid auf Natracetessigäther.

P. Boeſsneck (1) beschrieb weitere (2) Derivate der *α-Naphtoësäure*. Zur Darstellung des Nitrils empfiehlt Er ein Gemisch von 3 Thln. getrocknetem naphtalinsulfos. Natron und 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz aus schmiedeeisernen Röhren in Antheilen von je 250 g zu destilliren. Das gereinigte Product (70 Proc. des Sulfonaphtalates) giebt, mit Salzsäure auf 200° erhitzt, 25 Proc. α-Naphtoësäure. *α-Naphtoylcyanid* wird zweckmäſsig im Vacuum destillirt, es siedet unter 85 mm Druck bei 230°. Die Darstellung der *α-Naphtoylameisensäure* $C_{10}H_7COCOOH$ gelingt am besten durch einstündiges Kochen ihres Amids (2) mit verdünnter Salzsäure, wobei sie sich in Oeltopfen ausscheidet. Die in Aether aufgenommene Säure erstarrt nach einigen Stunden zu einer strahlig krystallisirten Masse. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes scheidet sie sich beim Ansäuern als milchige Trübung aus, die sich bald in feine Nadeln verwandelt. Sie ist leicht löslich in Wasser (obwohl schwerer als Benzoylameisensäure), Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Schmelzpunkt 113,5°. Das *Kalium-*, *Calcium-* und *Baryumsalz* krystallisiren sehr schön. Wird eine Lösung der Säure in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich die Masse braunroth, dann braun; auf Zusatz von Wasser wird die Benzolschicht prachtvoll carmoisinroth gefärbt und dann durch Petroleumäther in rothen Flocken gefällt. Durch Behandlung von Naphtoylameisensäure mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung wird die in Blättchen krystallisirende *α-Naphtylglycolsäure* $C_{10}H_7CH(OH)COOH$, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° *Naphtylessigsäure* $C_{10}H_7CH_2COOH$ erhalten. Letztere krystallisirt aus heiſsem Wasser in langen, seidenglänzenden, geruchlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in kaltem Wasser. Molekulare Mengen von Naphtyl-

(1) Ber. 1883, 639. — (2) JB. f. 1882, 968.

essigsäure und Phosphorpentachlorid verflüssigen sich unter Salzsäureentwickelung; wird das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniumcarbonat behandelt, das Product mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol krystallisirt, so werden schöne farblose, zu Rosetten gruppirte Nadeln von *α-Naphtylacetamid* $C_{10}H_7CH_2CONH_2$ erhalten. Dasselbe schmilzt bei 180 bis 181°. Aus heißem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln, in kaltem ist es unlöslich, löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Eisessig. Gegen Alkalien ist es sehr beständig. Durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird ein über 300° siedendes bräunliches Oel in geringer Menge erhalten, welches das Nitril zu sein scheint. *α-Naphtyläthenyldiphenyldiamin* $C_{10}H_7CH_2C(NC_6H_5)NHC_6H_5$ wurde nach dem Vorgange von Hofmann (1) aus Naphtylessigsäure (3 Mol.), Phosphorchlorür (2 Mol.) und Anilin (6 Mol.) dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130,5°, die sich in Aether, Ligroïn und Säuren lösen. Das zum Vergleich dargestellte *α-Naphtylmethenyldiphenyldiamin* $C_{10}H_7C(NC_6H_5)NHC_6H_5$ krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183,5° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen.

H. v. Pechmann (2) theilte vorläufig mit, daſs beim Eingieſsen einer Mischung von *Benzylacetessigäther* mit 6 bis 8 Thln. concentrirter, vorher mit einigen Tropfen Wasser versetzter Schwefelsäure nach mehrstündigem Stehen in kaltes Wasser *Dihydronaphtoësäure* $C_{11}H_{10}O_2$ als weiſses Pulver abgeschieden wird ($C_{11}H_{10}O_2 = C_{11}H_{12}O_3 - H_2O$). Mit Brom liefert sie ein Additionsproduct, mit verdünnter Salpetersäure oder alkalischer Permanganatlösung oxydirt Phtalsäure. Sie destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt, zerfällt jedoch bei anhaltendem Kochen, ganz glatt beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlensäure und einen flüssigen, bei 199 bis 201° siedenden Kohlen-

(1) Aethenyldiphenyldiamin, JB. f. 1865, 414. — (2) Ber. 1883, 516.

wasserstoff $C_{10}H_{10}$, welcher mit Berthelot's Dihydronaphtalin identisch zu sein scheint.

C. Böttinger (1) hat durch Einwirkung von *Brom* auf freie und salzs. *Aniluvitoninsäure* unter verschiedenen Bedingungen verschiedene, nicht näher definirte, Körper erhalten. Bromwasserstoffs. Aniluvitoninsäure krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung bei raschem Abkühlen in langen Spiefsen mit $^1/_2$ Mol. Wasser, beim Stehen der verdünnten Lösung in grofsen irisirenden Tafeln mit $2H_2O$. Platinchlorid bewirkt in der nicht zu verdünnten Lösung des Salzes nach einiger Zeit die Ausscheidung derber gelber, an einander gereihter Krystalle, welche sich aus heifsem, auch salzsäurehaltigem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen; aus letzterem scheidet sich *salzs. Aniluvitoninsäure-Platinchlorid* ab. Durch Erhitzen von bromwasserstoffs. Aniluvitoninsäure mit kalkhydrathaltigem Aetzkalk wird absolut reines *Methylchinolin* (2) erhalten. Es werden dann noch einige Reactionen der chlorwasserstoffs. Aniluvitoninsäure beschrieben.

Nach K. Haushofer (3) krystallisirt die *Benzoyltetramethylencarbonsäure* C_6H_5–CO–C≡(–CH_2–CH_2–CH_2–)–COOH im monosymmetrischen System. a : b : c = 2,6379 : 1 : 3,3984; β = 74°44′. Farblose bis honiggelbe, lebhaft glänzende Krystalle der Combination c = 0P (001), ω = — P (111), o = P $(11\bar{1})$, r = — P∞ (101), s = — 2P∞ (201), a = ∞P∞ (100), s fehlt meistens, überwächst jedoch mitunter a. Winkel c : ω = 69°6′, c : o = 79°20′, o : o = 133°32′. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf c ist das Bild einer Axe im stumpfen Winkel β sichtbar. — *Benzoyltrimethylencarbonsäure* C_6H_5–CO–C≡(–CH_2–CH_2–)–COOH krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch. a : b : c = 2,3298 : 1 : 2,1319; β = 83°4′. Blafsgelbe durchsichtige Krystalle der Combination c = 0P (001), p = ∞P (110), a = ∞P∞ (100), r = —P∞ (101), s = P∞ $(10\bar{1})$. Tafelförmig nach c und zugleich nach der b-Axe ge-

(1) Ber. 1883, 2357. — (2) Merkwürdig, da salzs. Aniluvitoninsäure beim Erhitzen mit Natronkalk nach Böttinger (JB. f. 1881, 834) „unreines Chinolin" liefert. *H. S.* — (3) Zeitschr. Kryst. 8, 392 bis 393.

streckt. Unvollkommen spaltbar nach p. Winkel a : c = 83°4′, a : r = 43°47, p : p = 46°46′.

C. Paal (1) untersuchte die Einwirkung von *Bromacetophenon* auf *Natriumacetessigäther* in der Absicht, ein Diketon zu erhalten, in welchem die beiden Carbonyle durch eine Aethylengruppe $-CH_2-CH_2-$ getrennt sind, um dessen Verhalten gegen Alkalien zu prüfen. Berechnete Mengen der genannten Substanzen reagiren in alkoholischer Lösung sogleich auf einander unter Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich *Acetophenonacetessigäther* $CH_3-CO-CH(CH_2-CO-C_6H_5)-COOC_2H_5$ als schweres, nicht unzersetzt destillirbares Oel ab. Die Verseifung desselben gelingt, indem man es einige Stunden mit der berechneten Menge zweiprocentiger wässeriger Kalilauge stehen läſst und die entstandene Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingieſst; die *Acetophenonacetessigsäure* scheidet sich dabei als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Es gelang nicht diese, bei 130 bis 140° unscharf schmelzende Säure rein zu erhalten, da sie immer sehr bald von einem gelben Oel durchtränkt erscheint, welches sich auch beim Erwärmen unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung bildet und als das gesuchte Keton $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$ oder *Acetophenonaceton* sich erwies. Durch Erwärmen von Acetophenonacetessigsäure mit absolutem Alkohol dargestellt, bildet dasselbe ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, in kaltem Wasser wenig, in warmem etwas leichter löslich. In Alkali ist es so vollkommen unlöslich, daſs eine wässerige Lösung schon durch einen Tropfen Alkali getrübt wird. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es verändert, ebenso unter Wasserabspaltung bei Destillation unter vermindertem Druck. Vermischt man gleiche Moleküle des Ketons und Hydroxylamin in verdünnt-alkoholischer Lösung, so scheidet sich bald *Isonitrosoacetophenonaceton* $CH_3-C(NOH)-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$ (oder $CH_3-CO-CH_2-CH_2-C(NOH)C_6H_5$?) in kleinen Krystallen ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet diese Verbindung

(1) Ber. 1883, 2865.

lange, glänzende, bei 122 bis 123° schmelzende Nadeln, welche in Alkalien und Säuren löslich sind. Wird Acetophenonacetessigäther kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, dann verdünnt und angesäuert, so fällt in gelblichen Flocken eine Säure $C_{12}H_{10}O_3$, welche aus verdünntem Alkohol in büschelförmig vereinigten langen Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 115° krystallisirt. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung : $C_{14}H_{16}O_4 + KOH = C_{12}H_9O_3K + C_2H_5OH + H_2O$.

E. Fischer und H. Kuzel (1) berichteten über den *o-Nitrocinnamylacetessigäther*. Zur Darstellung desselben dient das *o-Nitrocinnamylchlorid* $C_9H_6NO_3Cl$, welches durch abwechselndes Eintragen von 1 bis 2 g Nitrozimmtsäure und Phosphorpentachlorid in erwärmtes Phosphoroxychlorid und Abdestilliren der Phosphorchloride im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbad als beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse gewonnen wird, die bei 64,5° schmilzt, in Aether und Benzol sich leicht löst und mit Wasser sich vollständig zersetzt. Man fügt die concentrirte ätherische Lösung des Chlorids zu der berechneten Menge Natracetessigäther, der in 8 Thln. Aether suspendirt ist, beendigt die alsbald unter Gelbfärbung der Masse eintretende Reaction durch mehrstündiges Erwärmen am Rückflufskühler, destillirt den Aether ab, zieht mit Wasser das Kochsalz aus und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol. Der *o-Nitrocinnamylacetessigäther* bildet gelbe glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 120,5°, leicht löslich in Chloroform, schwer in heifsem Alkohol und Aether. Mit Alkalien bildet er beständige, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Salze. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus nicht zu verdünnten Lösungen in feinen orangegelben Nadeln; durch Kochen mit Natronlauge wird es zersetzt unter Bildung von Nitrozimmtsäure. Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung der Verbindung dunkelroth. Wird der Aether mit der 5fachen Menge 30 procentiger Schwefelsäure anhaltend gekocht, so findet unter Kohlensäureentwicklung eine langsame Zersetzung statt, als deren

(1) Ber. 1883, 33 und 163.

Product nach 5 Stunden (bei 20 bis 30 g Aether) gefunden wurden : unveränderter Aether, *Nitrozimmtsäure*, *Nitrocinnamylaceton* und *Nitrocinnamylmethan*. Beim Verreiben der abfiltrirten Masse mit kalter überschüssiger Natronlauge bleibt nur das letztere ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 60° gewonnen, identisch mit dem von Baeyer und Drewsen (1) beschriebenen *o-Nitrocinnamylmethylketon* (2) $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$. Zur Gewinnung des *o-Nitrocinnamylacetons* $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$ wird die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt, der getrocknete Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die Nitrozimmtsäure zurückbleibt und nach dem Verdampfen desselben aus siedendem Alkohol mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Verbindung bildet feine, schwefelgelbe Prismen, welche gegen 105° erweichen und bei 112 bis 113° schmelzen. Sie ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich. Eisenchlorid giebt eine rothe Färbung, Alkalien lösen sie mit gelber Farbe. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gröfstentheils in o-Nitrocinnamylmethan verwandelt. Wird die concentrirte alkoholische Lösung mit überschüssiger concentrirter Zinnchlorürlösung gekocht, so wird die anfangs trübe Mischung bald klar und giebt nach beendigter Reduction (d. h. wenn durch Wasser keine Trübung mehr erfolgt) mit überschüssiger Natronlauge eine ölige, in der Kälte sofort erstarrende Fällung von *Acetonylchinolin* $C_6H_4{=}[{-}CH{=}CH{-}C({-}CH_2{-}CO{-}CH_3){=}N{-}]$. Man extrahirt dieselbe mit Aether, löst sie in verdünnter Salzsäure, entfärbt mit Thierkohle in der Kälte, fällt wieder mit Natronlauge und

(1) JB. f. 1882, 687. — (2) Dieser Name ist, wenn man unter *Cinnamyl* $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}$ versteht, was üblich und auch bei den folgenden Verbindungen geschehen ist, falsch gebildet und mufs entweder durch den oben gebrauchten Namen *o-Nitrocinnamylmethan*, oder, wenn man die Ketonnatur der Verbindung ausdrücken will, durch *o-Nitrostyrylmethylketon* oder *o-Nitrocinnamenylmethylketon* (vgl. Perkin, JB. f. 1877, 791) ersetzt werden. *H. S.*

krystallisirt aus heifsem Wasser um. Das Acetonylchinolin bildet lange goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 76°, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwierig und mit intensiv gelber Färbung in heifsem. Es ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig, unter Verbreitung eines chinolinähnlichen Geruches und destillirt theilweise unzersetzt. Die wässerige Lösung färbt Seide und Wolle gelb. Mit Mineralsäuren bildet es leicht lösliche, krystallisirbare Salze, das *Platindoppelsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Flocken. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger starker Salzsäure oder 20 procentiger Schwefelsäure auf 160 bis 170° tritt Spaltung in *Methylchinolin* $C_6H_4=[-CH=CH-C(CH_3)=N-]$ ein. Identisch mit dem letzteren ist auch ein durch richtige Reduction des o-Nitrocinnamylmethans mit Zinnchlorür oder Eisenhydroxydul und des o-Nitrocinnamylacetessigäthers durch Zinnchlorür (siehe weiter unten) entstehendes Methylchinolin, sowie wahrscheinlich das von Döbner und Miller (1) beschriebene Chinaldin. Es bildet ein stechend riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Das *Platindoppelsalz* $(C_9H_6NCH_3.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heifser sehr verdünnter Salzsäure in schönen morgenrothen Prismen, die bei 226 bis 230° schmelzen. — *o-Nitrocinnamylacetessigäther* giebt mit saurer Zinnchlorürlösung gekocht dasselbe Methylchinolin, dagegen beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure einen gelben, harzig erstarrenden Syrup, der ein Gemisch verschiedener Amidokörper zu sein scheint. *Cinnamylacetessigäther* $C_6H_5-CH=CH-CO-CH(COCH_3)COOC_2H_5$, aus Cinnamylchlorid und Natracetessigäther in derselben Weise wie die nitrirte Verbindung bereitet, schmilzt gegen 40° und krystallisirt aus Ligroïn in gelblichen Körnern, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung verseift.

Fr. Graeff (2) hat, wie schon Seite 483 angegeben wurde, durch Verseifung der isomeren Mononitronaphtonitrile

(1) JB. f. 1881, 923. — (2) Ber. 1883, 2250.

drei *Mononitronaphtalincarbonsäuren* dargestellt und näher charakterisirt. Die *Nitro-α-Naphtoësäure* vom Schmelzpunkte 241 bis 242° (früher (1) zu 238° angegeben) ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Wasser; sie krystallisirt aus Weingeist und Eisessig in concentrisch gruppirten flachen Nadeln, durch deren Sublimation man farblose bis gelbliche Flitter erhält. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)COOK . H_2O$ wurde als eine krystallinische Kruste, in der einzelne harte gelbliche Krystalle eingebettet waren, erhalten. Durch Kochen der in Wasser vertheilten Säure mit einem Ueberschusse von Baryumcarbonat wurde ein *basisches*, in Wasser ziemlich schwer lösliches *Baryumsalz* $5[C_{10}H_6(NO_2)COO]_2Ba . BaO . 10H_2O$ in Form von undeutlichen, zu kleinen Warzen vereinigten Krystallen gewonnen. Das *Silbersalz* fällt als ein gelblicher, amorpher, im Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus. Das *Bleisalz*, ähnlich dem Silbersalz und das *Kupfersalz*, ein bläulicher Niederschlag, beide in Wasser schwer löslich, scheiden sich aus einer Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten derselben in Kryställchen ab. Durch Einwirkung der Alkylhalogenüre auf das Silbersalz bei 100° wurden folgende Aether dargestellt : der *Methyläther*, kleine gelbe Nadeln, leicht löslich in Weingeist, schmilzt bei 109 bis 110°; der *Aethyläther*, in Weingeist schwieriger löslich, bildet lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 93°; der *Isopropyläther* vom Schmelzpunkt 101,5°, krystallisirt aus heißem Alkohol in schönen Kryställchen. — Die Zusammensetzung der Nitro-α-Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 255° wurde aus der Analogie ihrer Bildung und Eigenschaften mit denen der übrigen Säuren erschlossen. — Die dritte der beschriebenen Säuren, die *Nitro-β-Naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 295°, gleicht in ihren Eigenschaften sehr der Säure vom Schmelzpunkt 242°. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)COOK$ bildet kleine, büschelförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Durch Kochen

(1) JB. f. 1881, 326; vgl. Ekstrand, JB. f. 1879, 726.

der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat wurden zwei *Baryumsalze* erhalten, ein schwerer lösliches saures, kleine Flitter bildendes, von der Formel $6[C_{10}H_6(NO_2)COO]_2Ba . C_{10}H_6(NO_2)COOH . 24 H_2O$ und ein leichter lösliches neutrales, $[C_{10}H_6(NO_2)COO]_2Ba$, welches ebenfalls kleine Blättchen bildet. Von den Aethern, in bekannter Weise erhalten, sind angeführt : der *Methyläther*, schwer löslich in Weingeist, krystallisirt daraus in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 112°; der *Aethyläther*, leicht löslich in Alkohol, tiefgelbe grofse Nadeln bildend, schmilzt bei 109°; der *Isopropyläther*, gleichfalls leicht löslich in Alkohol, krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 75 bis 76°.

E. Börnstein (1) hat die aus Methylanthrachinon erhaltene *Anthracencarbonsäure* (2) näher untersucht und mit der dritten Anthracencarbonsäure von Liebermann und Bischoff (3) identisch gefunden. Zur Darstellung derselben wird 1 Thl. Rohchinon („Fabrikationsproduct, aus Alkohol krystallisirt") in 6 Thle. concentrirter Schwefelsäure eingerührt, durch Zusatz von 1 Thl. Wasser wieder breiig ausgefällt und hierin 2½ Thl. gepulvertes Kaliumdichromat allmählich und unter beständigem Umrühren eingetragen. Die Reaction ist sehr heftig. Nach Beendigung derselben durch Erwärmen auf 110 bis 120° wird ausgewaschen und mit verdünntem Ammoniak wiederholt ausgekocht, indem man jedesmal erst nach dem Verschwinden des freien Ammoniaks filtrirt (die Alkalisalze der Anthrachinoncarbonsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten kaum löslich). Die durch Ansäuern erhaltene freie Anthrachinonsäure (bis 30 Proc. des Rohchinons) wird mit überschüssigem verdünntem Ammoniak übergossen und durch Zinkstaub (mindestens das doppelte Gewicht, in kleinen Portionen eingetragen) reducirt. Die Anthracencarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Blättchen, ihre Lösung fluorescirt intensiv blau. Sie löst sich auch in Eisessig, wenig in Chloroform, kaum in Benzol und Schwefel-

(1) Ber. 1883, 2609. — (2) JB. f. 1882, 793. — (3) JB. f. 1880, 932.

kohlenstoff. Das *Chlorid* $C_{15}H_9OCl$ bildet sich bei gelindem Erwärmen gleicher Theile Säure und Phosphorchlorid unter Verflüssigung der Masse. Nach dem Entweichen der Salzsäure und Erkalten wird das Product gepulvert, mit Ligroïn von den Phosphorverbindungen befreit und in Benzol gelöst, woraus es in weichen Warzen und Krusten krystallisirt. Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol. Die Lösungen zeigen intensiv grüne Fluorescenz, welche bei der alkoholischen beim Erwärmen plötzlich in blau umschlägt (durch Bildung des Aethers). Von Wasser wird das Chlorid erst beim Kochen zersetzt. Das *Amid* $C_{15}H_9O-NH_2$ fällt beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Chlorids als weifslicher Niederschlag. Aus siedendem Eisessig krystallisirt es in gelblichen Blättchen, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln. Es schmilzt bei 293 bis 295°, ist nicht löslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren blau. Durch Kochen mit Alkalien wird es leicht zersetzt. Wird die Anthracencarbonsäure mit Alkohol erwärmt und mit Natriumamalgam unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure bis zur vollständigen Entfärbung behandelt, so entstehen Di- und Tetrahydrür, welche nur schwierig durch fractionirte Krystallisation aus heifsem verdünntem Alkohol zu trennen sind. Die schwerer lösliche *Dihydroanthracencarbonsäure* $C_{15}H_{12}O_2$ bildet sternförmig gruppirte Blättchen vom Schmelzpunkt 203°, die sich in den gewöhnlichen Medien leicht lösen und in festem Zustande sowie in Lösung schwach blau fluoresciren. Ihre Alkalisalze sind leicht, die Erdalkali- und Schwermetalle schwer löslich. Die leichter lösliche *Tetrahydroanthracencarbonsäure* $C_{15}H_{14}O_2$ bildet farblose glänzende rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 164 bis 165° und ohne Fluorescenz. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht neben niederen, leichter löslichen Hydrüren eine *Hexahydroanthracencarbonsäure* $C_{15}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 232°, die aus Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in feinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in Warzen krystallisirt und in Lösung noch schwach blau fluorescirt.

S. Cannizzaro (1) hat die Zersetzung, welche die *santonige Säure* (2) beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre erleidet, untersucht. Bei einer 300° nicht übersteigenden Temperatur bildet sich wesentlich Wasser und ein Anhydrid, das beim Erkalten zu einem spröden durchsichtigen Harz erstarrt. Wird die Temperatur allmählich auf 360° und schliefslich noch darüber bis 400° gesteigert, so destilliren *Propionsäure, Dihydrodimethylnaphtol* $C_{12}H_{14}O(C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2 + C_{12}H_{14}O)$, sowie eine ölförmige ätherartige Verbindung beider, welche erst durch Kochen mit alkoholischem Kali in ihre Componenten zerlegt wird, ferner kleine Mengen von Dimethylnaphtol und Dimethylnaphtalin, welche als Producte secundärer Zersetzungen anzusehen sind. In der Retorte bleibt nur ein sehr geringer kohliger Rückstand. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die santonige Säure, wenn sie für sich im geschlossenen Rohr auf 400° erhitzt wird. Das *Dihydrodimethylnaphtol* $H_2 . C_{10}H_5(CH_3)_2OH$ krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in langen seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Es löst sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt. Von dem sich ebenso verhaltenden Dimethylnaphtol, welches bei 136° schmilzt, kann es durch mehrmalige Krystallisation aus Petroleumäther, in welchem jenes schwer löslich ist, befreit werden. Es ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, löslich in Benzol und Petroleum (in der Wärme mehr als in der Kälte), fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Durch Erhitzen mit Schwefel wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in das bei 136° schmelzende Dimethylnaphtol, durch Erwärmen mit Schwefelphosphor in das auch aus dem Dimethylnaphtol erhaltene (3) Dimethylnaphtalin übergeführt. Cannizzaro betrachtet hiernach die santonige Säure als eine *Tetrahydrodimethyloxynaphtylpropionsäure* $H_4 . C_{10}H_4[(CH_3)_2, OH]CH_2-CH_2-COOH$.

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 385. — (2) JB. f. 1882, 970. — (3) JB. f. 1882, 973.

S. Sardo (1) hat das Studium der von Oglialoro (2) durch Behandlung von *Phenylcumarin* in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhaltenen *Phenylmelilotsäure* aufgenommen. Die aus dem Reactionsproduct durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure ist eine gefärbte und zähe Masse; durch Ausziehen der letzteren mit alkoholhaltigem Wasser und Umkrystallisiren wird sie jedoch fast farblos und in kleinen Prismen krystallisirt, vom Schmelzpunkt 120° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_3$ erhalten. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in siedendem, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{13}O_3Ag$ ist ein lichtempfindlicher Niederschlag, der aus warmem Wasser krystallisirt.

C. Etti (3) theilte eine weitere (4) Untersuchung der *Eichenrindengerbsäure* mit, in welcher Er die Ursachen der Abweichungen in den Angaben Oser's (5), Böttinger's (6) und Löwe's (7) von den Seinigen discutirt. Die mit Essigäther gewonnene Gerbsäure kann durch ein braungrünes amorphes Terpenharz und durch Phlobaphen verunreinigt sein; ersteres ist durch Benzol oder Aether leicht zu entfernen, worin die Gerbsäure fast unlöslich ist (100 Thle. Aether lösen nur 0,035 Thle.), letztere schwieriger. Eine fernere Ursache der Verunreinigung der Gerbsäure fand Er darin, daſs dieselbe beim Abdampfen ihrer Lösung in Essigäther diesen theilweise zersetzt und durch die zurückbleibende, sich allmählich concentrirende Essigsäure zum Theil anhydrisirt wird. Reine Eichenrindengerbsäure muſs in weingeistfreiem Essigäther vollständig löslich sein, an Aether oder Benzol keine fremden Substanzen abgeben und in sehr verdünnter weingeistiger Lösung mit Bleiessig einen rein gelben Niederschlag geben; in Wasser ist sie sehr schwer löslich (100 Thle. lösen 0,6 Gerbsäure), in Weingeist

(1) Gazz. chim ital. **13**, 273. — (2) JB. f. 1879, 731. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **88**, 139; Monatsh. Chem. **4**, 512. — (4) JB. f. 1880, 898. — (5) JB. f. 1876, 903. — (6) JB. f. 1880, 1060; f. 1881, 992. — (7) JB. f. 1881, 854.

von jeder Concentration sehr leicht. Das *Phlobaphen* (erstes Anhydrid) ist in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, in Weingeist in jeder Stärke leicht löslich. Das aus der Rinde bereitete kann Terpenharz und Pectinstoffe enthalten (sie sind zu erkennen und zu entfernen, ersteres durch seine Löslichkeit in Aether oder Benzol, letztere durch ihre Unlöslichkeit in 90grädigem Weingeist); die Gegenwart von Gerbsäure wird durch die Gewichtsabnahme bei 130 bis 140° des bereits bei 110° getrockneten Phlobaphens erkannt. Er widerlegt dann Böttinger's letzte Behauptung bezüglich der Glycosidnatur der Eichenrindengerbsäure, indem Er constatirt, daſs Er in der Rinde nie Glucose, sondern nur Lävulin, Lävulose und Quercit und zwar in sehr kleinen Mengen gefunden habe und weist nach, daſs nach der beschriebenen Darstellung Löwe's Gerbsäure durch Phlobaphen, Dessen Phlobaphen durch Terpenharz verunreinigt gewesen sein müsse. Die Analysen von Löwe's *Eichenroth* passen zur Formel $C_{34}H_{24}O_{14}$. Etti bezeichnet es daher als *viertes Anhydrid;* dasselbe enthält, da es in Alkalien nicht unzersetzt löslich ist, kein Hydroxyl mehr. Man hat sonach folgende Reihe :

	Bezeichnung :	Formel :	Nach Analysen von
	Gerbsäure	$C_{17}H_{16}O_9$	Etti.
1tes	Anhydrid (Phlobaphen, Grabowski's Eichenroth)	$C_{34}H_{30}O_{17}$	Etti.
2tes	Anhydrid	$C_{34}H_{28}O_{16}$	Etti.
3tes	Anhydrid (Oser's Eichenroth)	$C_{34}H_{26}O_{15}$	Oser, Böttinger, Etti.
4tes	Anhydrid (Löwe's Eichenroth)	$C_{34}H_{24}O_{14}$	Löwe.

Er betrachtet die Eichenrindengerbsäure als *Trimethylderivat* einer *Gallylgallussäure* $C_6H_2(OH)_3-CO-C_6H(OH)_3COOH$. — Bei einer neuen Darstellung von Gerbsäure aus Eichenrinde von unbekannter Abstammung wurde an Stelle der Säure $C_{17}H_{16}O_9$ eine neue Säure $C_{20}H_{20}O_9$ erhalten, welche sich durch ihre *Grünfärbung* mit Eisenchlorid von der bisher bekannten unterscheidet. Die Extraction geschah durch weingeisthaltigen Aether, bei der Reinigung wurden die oben besprochenen Erfahrungen berücksichtigt. Die neue Säure ist amorph, röthlichweiſs, sie gleicht in der Löslichkeit und im Verhalten gegen Bleiacetat

vollkommen der gewöhnlichen. Sie verliert von 124° an Wasser, schmilzt bei 140°, wird unter Verlust von Wasser wieder fest und braunroth und entspricht nun in der Zusammensetzung $C_{40}H_{38}O_{17}$ dem *Phlobaphen.* (Dasselbe wurde auch aus der Rinde gewonnen.) Auch die anderen Anhydride entsprechen denen der Säure $C_{17}H_{16}O_{9}$. Das *zweite Anhydrid* $C_{40}H_{36}O_{16}$ wurde durch Kochen des ersten mit verdünnter (1 : 12) Schwefelsäure im Wasserbade, Abkühlen, Filtriren, Auswaschen und Lösen in 90procentigem Weingeist bereitet; das *dritte Anhydrid* $C_{40}H_{34}O_{15}$ durch Kochen anhydridfreier Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, das *vierte* $C_{40}H_{32}O_{14}$ durch Lösen von Gerbsäure oder Phlobaphen in 20procentigem Weingeist und vierstündiges Erhitzen der Lösung mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dafs das Ganze 25 Proc. H_2SO_4 enthielt, auf 130 bis 140°. Es löst sich weder in Weingeist, selbst kochendem, noch in Aetzalkalien. — Die neue Gerbsäure lieferte, mit Salzsäure auf 130° erhitzt, ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas, jedoch weniger als die Säure $C_{17}H_{16}O_{9}$; das erste Anhydrid gab *kein* Gas. Durch Erhitzen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) auf 130 bis 140° wurden aufser Anhydriden nur sehr geringe Mengen von Gallussäure erhalten. Die weiteren Versuche gaben über die Natur der in der Säure als Substituenten enthaltenen Kohlenwasserstoffreste keinen Aufschlufs.

C. Böttinger (1) erwidert auf die vorstehende Untersuchung von Etti in einem Artikel, der eine Menge einzelner, nur flüchtig angedeuteter Beobachtungen enthält und sich einem Referate widersetzt, weshalb wir uns auf das Folgende beschränken. Ein wässeriger Auszug von Eichenrinde giebt mit Brom einen hellgelben Niederschlag von *Dibromeichenrindengerbsäure* $C_{19}H_{14}Br_{2}O_{10}$, welcher durch Essigsäureanhydrid in eine *Pentaacetylverbindung*, durch Hydroxylamin in einen stickstoffhaltigen Körper, durch vorsichtige Behandlung mit Brom in *Dehydrotetrabromeichenrindengerbsäure* $C_{19}H_{10}Br_{4}O_{10}$ verwandelt wird. Auch letztere giebt eine Pentaacetylverbindung. *Phlobaphen*

(1) Ber. 1883, 2710.

und *Eichenroth* sind beide $C_{38}H_{26}O_{17}$. Sieben Wasserstoffatome sind darin durch Acetyl, Benzoyl ersetzbar. Durch Salzsäure entsteht ein schwarzer Stoff $C_{36}H_{22}O_{11}$, aber kein Chlormethyl. Durch Bromiren von Phlobaphen in Chloroform wird *Tribromphlobaphen* $C_{19}H_{10}Br_3O_{8,5}$ (sic! *H. S.*) erhalten, das mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $C_{38}H_{13}Br_6(C_2H_3O)_7O_{17}$ giebt, bei energischer Bromirung jedoch $C_{19}H_8Br_5O_{8,5}$. Durch Jodwasserstoffsäure wird Phlobaphen bei 150° reducirt, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodalkyl auf 120° in Aetherarten verwandelt. Hydroxylamin giebt mit denselben, sowie mit Phlobaphen keine stickstoffhaltigen Körper u. s. w. Durch Zusammenfassung aller Thatsachen kommt Böttinger dazu, „die Eichenrindengerbsäure als das Condensationsproduct eines sauerstoffhaltigen Aldehyds $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CHO$ mit Tannin, etwa als „„Tetrahydrourtannin““ (? *H. S.*) aufzufassen.“

H. Walder (1) hat die durch Oxydation von *β-Dinaphtol* entstehende Säure $C_{18}H_{12}O_4$ näher (2) untersucht und als *o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure* $C_{10}H_6(OH)-CO-C_6H_4COOH$ erkannt. Zur Darstellung wird zu einer Lösung des β-Dinaphtols in verdünnter Lauge unter gelindem Erwärmen allmählich die berechnete Menge einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat gefügt, warm filtrirt, der Manganniederschlag noch wiederholt mit Wasser ausgekocht und alle Filtrate mit Salzsäure gefällt. Der anfangs röthliche Niederschlag nimmt allmählich eine grüne, beim Trocknen wieder die ursprüngliche Farbe an. Aus der verdünnt-alkoholischen, mit Kohle behandelten Lösung krystallisirt die Säure in gelblichen seidenglänzenden Prismen, welche unter Bräunung bei 256° schmelzen. Sie ist auch in kochendem Wasser äufserst wenig löslich, reichlich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol, leicht in heifsen ätzenden und kohlens. Alkalien, nicht in Barytwasser. Warme concentrirte Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother Farbe, beim Verdünnen fällt sie unverändert aus. Das *Natriumsalz* $C_{18}H_{11}O_4Na$ (bei

(1) Ber. 1883, 299. — (2) JB. f. 1882, 723.

120° getr.) scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung als weifses Krystallpulver aus. In Alkohol ist es schwer löslich. Das *Baryumsalz* $(C_{18}H_{11}O_4)_2Ba . 2H_2O$ (bei 140° getrocknet) und das *Silbersalz* $C_{18}H_{11}O_4Ag$ sind gelatinöse Niederschläge. Der *Methyläther* $C_{18}H_{11}O_4(CH_3)$ wird durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff, leichter aus dem Silbersalz durch Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 199°, leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, weniger in Holzgeist. Der *Aethyläther* $C_{18}H_{11}O_4(C_2H_5)$, auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, krystallisirt aus kochendem verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Spiefsen vom Schmelzpunkt 206°. Durch Erhitzen der Säure mit essigs. Natron und Essigsäureanhydrid auf 130°, Auswaschen des Productes mit Wasser und Lösen in heifsem Weingeist wird die *Acetylverbindung* $C_{18}H_{11}O_4(C_2H_3O)$ in kleinen glänzenden, etwas gefärbten Prismen erhalten, welche bei 170° unter Bräunung schmelzen. Durch Schmelzen ihres Natronsalzes mit Kali wird die Säure in Phtalsäure und β-Naphtol gespalten. Mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 190 bis 200° erhitzt liefert sie eine *o-β-Oxynaphtyltoluylsäure* $C_{10}H_6(OH)CH_2–C_6H_4–COOH$. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen Prismen, welche unter Bräunung bei 261° schmelzen. Sie löst sich kaum in Wasser, spärlich in Alkohol und Aether, reichlich in heifsem Eisessig. Das *Silbersalz* $C_{18}H_{13}O_3Ag$ (bei 120° getr.) ist ein flockiger Niederschlag. — Durch Erhitzen der o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure mit 4 Thln. Chlorzink auf 210 bis 230° wird ein Körper $C_{36}H_{22}O_7 = (–C_{10}H_6–CO–C_6H_4–COOH)_2O$? gebildet, der aus Chloroform in fast farblosen, bei 146° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Erhitzen resp. Destilliren mit Natronkalk entstehen ebenfalls krystallisirbare Körper. Mit Dimethylanilin und Chlorzink erhitzt liefert sie einen grünen Farbkörper, mit Resorcin erhitzt eine Verbindung, die in kleinen braunen Prismen mit grünem Metallglanz krystallisirt und sich in Alkalien mit kirschrother Farbe löst.

A. Spiegel (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Vulpinsäure* im Zusammenhang veröffentlicht.

Aus einer vorläufigen Mittheilung von J. Herzig (3) über *Guajaconsäure* und *Guajakharzsäure* ist hier nur zu entnehmen, dafs erstere, in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, *Dinitroguajacol* (4) giebt, woraus hervorgeht, dafs das Guajacol in derselben bereits präformirt ist. Die Guajakharzsäure, welche wie die Guajaconsäure (5) beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl und Brenzcatechin liefert, verhält sich gegen salpetrige Säure anders und scheint in Nitroguajakharzsäure überzugehen.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Die im vorigen Jahresbericht bereits berücksichtigte Abhandlung von W. Spring und C. Winssinger (6) über die Einwirkung von *Chlor* auf *Sulfoverbindungen* und *Oxysulfide* ist auch in ein deutsches Journal (7) übergegangen.

F. Beilstein und E. Wiegand (8) erhielten durch Behandeln von *primären, secundären* und *tertiären Alkylaminen* mit Schwefelsäureanhydrid entweder die betreffenden *Sulfoaminsäuren*, oder *Anhydride* derselben. — *Monoäthylamin* ergab beim Zusammentreffen mit Schwefelsäureanhydrid in Dampfform unter guter Kühlung, Stehenlassen des Gemisches in feuchter Luft, Verdünnen mit Wasser, Kochen mit kohlens. Baryum und Eindampfen zur Krystallisation entweder monoäthylsulfoamins. Baryum in Krystallen, oder bisweilen auch einen dicken, in

(1) Ann. Chem. **219**, 1. — (2) JB. f. 1880, 899; f. 1881, 848; f. 1882, 983. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 976; Monatsh. Chem. **3**, 822. — (4) Dieser JB. S. 915. — (5) JB. f. 1882, 742. — (6) JB. f. 1882, 990. — (7) Ber. 1883, 326. — (8) Ber. 1883, 1264.

Wasser leicht löslichen, neutralen Syrup, der wahrscheinlich ein Anhydrid : $C_2H_5-\overset{v}{N}H_2=SO_3$, oder vielleicht auch ein Amid : $SO_2(NHC_2H_5)_2$ war. Beim Kochen mit Barytwasser lieferte dieser Syrup neben Aethylamin äthylsulfoamins. Baryum. Die aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Monoäthylsulfoaminsäure*, $C_2H_6NSO_3H$, krystallisirt in Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Wasser zersetzt dieselbe in der Siedehitze nicht. Salpetrige Säure bewirkt in der wässerigen Lösung des Calciumsalzes Gasentwicklung unter Bildung von schwefels. und salpeters. Calcium. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_2H_6NSO_3)_2 . 2H_2O$, bildet glasglänzende, in Wasser und Alkohol von 90 Proc. leicht, in Aether lösliche Prismen. Das *Baryumsalz* ($+ {}^1/_2 H_2O$) bildet silberglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Schuppen. 74,2 Thle. Alkohol von 90 Proc. lösen bei 18° 1 Thl. des Salzes (wasserfrei). Das *Bleisalz* stellt sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln vor. — Bei der Einwirkung von *Diäthylamin* auf dünne Schichten Schwefelsäureanhydrid unter Kühlen und Verarbeiten des Productes in der oben beschriebenen Weise resultirte kein Baryumsalz, sondern ein brauner Syrup, der wohl aus dem Anhydride $(C_2H_5)_2\overset{v}{N}H=SO_3$ oder dem Amide $SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$ bestand. Derselbe gab beim Kochen mit Baryumhydrat Diäthylamin und *diäthylsulfoamins. Baryum*, $[N(C_2H_5)_2SO_3]_2 . Ba . 2H_2O$, welches in Wasser und 90procentigem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist. — Bei der ebenfalls energisch verlaufenden Reaction des *Triäthylamins* mit Schwefelsäureanhydrid resultirt eine dicke zähe Masse, welche auf Wasserzusatz glänzende, tafelförmige Krystalle abscheidet. Diese sind *Anhydro-Triäthylsulfoaminsäure*, $N(C_2H_5)_3SO_3$, vom Schmelzpunkt 91,5°. Dieselben reagiren neutral, lösen sich sehr leicht in Aceton, Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in Triäthylamin und Schwefelsäure. — Beim Kochen des Reactionsproductes von *Monomethylamin* und Schwefelsäureanhydrid mit Baryt erhält man *monomethylsulfoamins. Baryum.*

J. Engelcke (1) hat Salze zweier *Dialkylisäthiondischwefelsäuren* dargestellt und versucht, analoge Verbindungen mit der *Benzolmonosulfosäure* zu gewinnen. — Als trocknes isoäthions. Natrium mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure im Kolben geschüttelt, sodann absoluter Alkohol hinzugefügt, das Gemisch mehrere Tage unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen, nach dem Filtriren der Alkohol abdestillirt, der hinterbleibende dicke braune Syrup mit viel Wasser verdünnt und mit kohlens. Baryum in der Hitze neutralisirt wurde, schied das eingedampfte Filtrat bei mehrtägigem Stehen nur perlmutterglänzende Krystalle von isoäthions. Baryum aus. Nahm Derselbe dagegen die Neutralisation mit kohlens. Baryum in der Kälte oder in sehr mäfsiger Wärme und das Verdampfen der Filtrates bei mäfsiger Wärme vor, so krystallisirte eine Doppelverbindung (1) von *isäthions. Baryum* mit *diäthylisäthiondischwefels. Baryum* von der Formel $(C_2H_4OHSO_3)_2Ba . (C_2H_4OHSO_3)_2Ba . SO_4(C_2H_5)_2$, aus. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter der Luftpumpe bildete der Körper weifse, stark seideglänzende Krystalle. Eine annähernde Trennung der beiden Salze von einander gelang durch Lösen der Krystalle in wenig Wasser und Versetzen mit Alkohol, wobei das isäthions. Baryum ausfiel. — Bei dem entsprechenden Versuche mit Methylalkohol schieden sich nach dem Abdestilliren des letzteren beim Erkalten Krystalle aus. Das Ganze wurde in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von kohlens. Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction mit absolutem Alkohol versetzt, um das schwefels. Natrium niederzuschlagen. Das Filtrat wurde durch Destillation im Wasserbade vom Alkohol befreit, die rückständige ölige Flüssigkeit bei etwa 80° zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung erkalten lassen. Es schieden sich dann grofse, seideglänzende Krystalle von *dimethylisäthiondischwefels. Natrium*, $C_2H_4OHSO_3Na . SO_4(CH_3)_2$, aus. Dieselben waren sehr hygroskopisch. Die freie

(1) Ann. Chem. **218**, 269.

Säure daraus zu gewinnen gelang nicht. Wasser zersetzte das Salz in der Siedehitze in Isäthionsäure, Methylalkohol und saures schwefels. Natrium. — In gleicher Weise, wie eben für das dimethylisäthiondischwefels. Natrium beschrieben, läfst sich auch das *Natriumsalz* der Diäthylisäthiondischwefelsäure, $C_2H_4OHSO_3Na . SO_4(C_2H_5)_2$, leicht rein erhalten, nur mufs dabei das Eindampfen der Lösung bei 60° statt bei 80° vorgenommen werden, um Zersetzung zu vermeiden. Auch dieses Salz krystallisirt wasserfrei, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser entsprechend dem dimethylisoäthiondischwefels. Natrium. — Als *benzolmonosulfos. Natrium* mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, aus dem Filtrate der Alkohol abdestillirt, der saure Rückstand mit kohlens. Baryum in der Hitze oder Kälte neutralisirt und die Lösung vorsichtig eingedampft wurde, ergab sich nur benzolmonosulfos. Baryum, nicht aber ein Doppelsalz wie in den oben erwähnten Fällen. Ein solches entstand auch nicht durch Behandeln gleicher Theile von benzolsulfos. Natrium und saurem schwefels. Natrium mit absolutem Alkohol während einiger Tage, Darstellung des Baryumsalzes und Verwandlung desselben mit schwefels. Kupfer in das Kupfersalz. Es resultirte nur das Salz der Benzolmonosulfosäure.

Nithack (1) hat *Salze* und Derivate der *Methylsulfosäure* dargestellt. Das *Lithiumsalz*, $CH_3SO_3Li . H_2O$, wurde durch Umsetzung von methylsulfos. Baryum in wässeriger Lösung mit schwefels. Lithium und Verdampfen des Filtrates zur Krystallisation in säulenförmigen, leicht löslichen, sehr hygroskopischen Krystallen gewonnen. — Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden, dünnen, sehr hygroskopischen Blättchen. — Das durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlens. Strontium erhaltene *Strontiumsalz* (+ H_2O) bildet concentrisch gruppirte, büschelförmig verwachsene rhombische Säulen. 1 Thl. desselben löst sich in 1,2 Thln. Wasser von 22°. — Das ebenso gewonnene *Calciumsalz* ist wasserfrei, es

(1) Ann. Chem. 218, 283.

stellt büschelförmig gruppirte rhombische Säulen vor. 1 Thl. des Salzes löst sich in 1,4 Thln. Wasser von 20°. — Das *Magnesiumsalz* (+ $10 H_2O$) wurde wie das Lithiumsalz bereitet. Es krystallisirt in kreuzweise verwachsenen Aggregaten aus flachen rhombischen Tafeln. In trockner Luft verwittert das Salz, in Wasser löst es sich sehr leicht. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert es 8 Mol. Wasser. — Durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1. Mol. trocknes methylsulfos. Kalium, vorsichtiges Destilliren und Rectificiren wird das bei 160° siedende *Methylsulfonsäurechlorid*, CH_3SO_2Cl, als farblose, stechend riechende Flüssigkeit erhalten. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Chlorwasserstoff und Methylsulfosäure. — Doppelverbindungen von *methylsulfos. Salzen* mit *neutralen Schwefelsäureäthern* zu erhalten gelang nach dem von Engelcke (1) zur Darstellung solcher Verbindungen bei der Isoäthionsäure eingeschlagenen Verfahren nicht und zwar weder bei Anwendung von Aethyl- noch von Methylalkohol.

J. E. Alén (2) hat neue *Salze* der *Methylschwefelsäure* (3) dargestellt. Diese Säure bereitet Er aus 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Das *Natriumsalz*, $(CH_3)NaSO_4 . H_2O$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Silbersalz* (wasserfrei) krystallisirt aus wässeriger Lösung unter dem Exsiccator. Das *Strontiumsalz* (+ H_2O) scheidet sich in Blättern aus. Das in Alkohol lösliche *Bleisalz*

(1) Dieser JB. S. 1235 (aus Ann. Chem. **218**, 269). — (2) Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar 1880, Nr. 8. Stockholm (Separatabdruck). — (3) Vgl. Dumas und Péligot, Ann. Chim. Phys. **58**, 55 (1835); Ann. Pharm. **15**, 25 (1835); Claësson, JB. f. 1879, 486; Church, JB. f. 1855, 598 (J. pr. Chem. **67**, 42 und Chem. Centr. 1856, 146); Kane, Phil. Mag. **7**, 398 (1835); Schabus, JB. f. 1854, 552; Beamer und Clarke, JB. f. 1880, 906; Dumas u. Péligot, Ann. Chim. Phys. **61**, 199 (1836); Péligot, J. pr. Chem. **35**, 152 (1845); Marchand, JB. f. 1847 u. 1848, 693 (J. pr. Chem. **44**, 123); Berthelot, BJ. f. 1855, 602; Regnault, Ann. Pharm. **25**, 43 (1838); Magnus, Pogg. Ann. **47**, 523 (1839); Schabus, JB. 1854, 560; Marignac, JB. f. 1855, 608.

(+ $2H_2O$) wird theils in feinen Nadeln, theils in langen Prismen erhalten. Beide Formen zeigen gleichen Krystallwassergehalt (1). Das *Magnesiumsalz* (+ $4H_2O$) bildet in Alkohol lösliche Blätter. Das *Zinksalz* (+ $4H_2O$) krystallisirt im Exsiccator in rechtwinkeligen Tafeln, es löst sich in Alkohol. Das *Cadmiumsalz* (+ $2H_2O$) bildet in Alkohol lösliche Prismen. Das *Kupfersalz* (+ $4H_2O$) krystallisirt in blauen Tafeln, es löst sich in Alkohol. Das *Nickelsalz* (+ $6H_2O$) bildet grüne, prismatische, in Alkohol lösliche Krystalle. Das *Kobaltsalz* (+ $6H_2O$) krystallisirt blättrig, es löst sich in Alkohol. Das *Eisenoxydulsalz* (+ $4H_2O$) scheidet sich unter dem Exsiccator in gut ausgebildeten grünen Krystallen aus. Das *Mangansalz* (+ $4H_2O$) krystallisirt über Schwefelsäure in Tafeln, es löst sich in Alkohol. Das *Berylliumsalz* (+ $12H_2O$) krystallisirt in zerfliefslichen Prismen. Das *Yttriumsalz* (+ $18H_2O$) krystallisirt in langen, in Alkohol löslichen Nadeln. Das *Erbiumsalz* (+ $18H_2O$) krystallisirt über Schwefelsäure in langen rothen Nadeln, die sich in Alkohol lösen, ebenso das *Didymsalz* (+ $18H_2O$). — Derselbe (2) hat neue *Salze* der *Aethylschwefelsäure* (3) bereitet. Das *Berylliumsalz* $(C_2H_5OSO_3)_6Be_2 . 12H_2O$, aus dem Baryumsalz mittelst Berylliumsulfat bereitet, bildet blätterige zerfliefsliche Krystalle, die wie die folgenden Salze auch in Alkohol löslich sind. Das analog zusammengesetzte sowie bereitete *Yttriumsalz* (+ $18H_2O$) zeigt lange prismatische Krystalle, das *Erbiumsalz* (+ $18H_2O$) rosenrothe, das *Cersalz* (+ $18H_2O$) ähnliche, das *Lanthansalz* (+ $18H_2O$) zolllange Prismen, das *Didymsalz* (+ $18H_2O$) lichtrothe Kry-

(1) Vgl. Kane, Phil. Mag. **7**, 397 (1835). — (2) Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1880, Nr. 8. Stockholm. — (3) Vgl. Claësson, JB. f. 1879, 487; Magnus, Ann. Pharm. **6**, 171 (1833); Gerhardt, Traité de chimie organique **2**, 291 (1854); Berthelot, JB. f. 1855, 611 (J. pr. Chem. **65**, 274); Heufser, JB. f. 1869, 344 (Ann. Chem. Pharm. **151**, 249); Marchand, Pogg. Ann. **41**, 603 (1837); Erlenmeyer, JB. f. 1872, 580; C. Scheibler, JB. f. 1872, 581.

stalle. Von diesen Salzen untersuchte Topsoë die krystallographischen Eigenschaften näher. Sie sind sämmtlich isomorph und zwar orthohexagonal. a : b : c = $\sqrt{3}$: 1 : 0,5062; Formen: (111), (311), (110), (310). Winkel (100) : (311) = 51°58'.

Nach A. Geuther (1) sind die Doppelverbindungen von *Salzen der Sulfosäuren (Sulfoëssigsäure, Sulfobenzoësäure* (2) und *Isäthionsäure* (3)) mit *neutralen Schwefelsäureäthern* Abkömmlinge einer *Dischwefelsäure*, $S_2O_8H_4$, und sind aus dieser entstanden durch Austausch eines Hydroxyls gegen einen äquivalenten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffrest. Mit anderen Worten: sie sind Sulfoverbindungen, in welchen an Stelle des Sulforestes, $-SO_2OH$, der Monoschwefelsäure, der äquivalente Sulforest, $-\overset{VI}{S}\equiv[=O, =O_2=, -OH]=\overset{VI}{S}\equiv[=O, \equiv(OH)_2]$, der Dischwefelsäure enthalten ist. — Auch den Umstand, daſs eine Anzahl *neutraler schwefels. Salze* bei gleicher empirischer Zusammensetzung Unterschiede bezüglich ihrer Krystallform und des Verhaltens ihres Krystallwassers zeigen, wofür Geuther eine ganze Anzahl von Belegen anführt, bringt Derselbe in Zusammenhang mit der Existenz einer Dischwefelsäure im Gegensatze zur Monoschwefelsäure. Das Vorhandensein verschiedener Arten *Alkylschwefelsäuresalze* und *Doppelsulfate* leitet Derselbe ebenfalls von dem Vorkommen *polymerer Schwefelsäuren* ab.

O. Fischer und C. Riemerschmid (4) haben die *Pyridinmonosulfosäure* $C_5H_5NSO_3$ und *Salze* derselben dargestellt. Aus ihrem Baryumsalze (5) erhält man die Säure durch genaues Zerlegen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrates in schwach gelben, wasserfreien Nadeln oder schmalen glänzenden Blättchen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether. Bei hoher Temperatur schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die bei

(1) Ann. Chem. **218**, 288. — (2) Vgl. Fr. Stengel, dieser JB. S. 1280 f. — (3) Dieser JB. 1235 (aus Ann. Chem. **218**, 269, Engelcke). — (4) Ber. 1883, 1183. — (5) JB. f. 1882, 1087.

stärkerem Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in schweflige Säure und Pyridin zerfällt. Die Salze der Sulfosäure sind in Wasser meistens sehr leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet weifse Spiefse, das *Natriumsalz* in concentrirter Natronlauge ziemlich schwer lösliche Wärzchen oder Nadeln. Das *Kobaltsalz* stellt röthliche, beim Erwärmen unter Wasserverlust blauviolett werdende, das *Nickelsalz* blaugrüne undeutliche, das *Kupfersalz* kleine blaue Krystalle dar. Das *Silbersalz* zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung unter Silberabscheidung. Das gelbweifse *Quecksilberoxydulsalz* ist schwer löslich. Durch Reductionsmittel und durch Brom wird die Sulfogruppe sehr leicht eliminirt. Durch Kochen der Säure mit Zinn und Salzsäure und nachheriges Destilliren mit Alkali und Wasserdampf wird eine Base erhalten, die sich wie *Piperidin* verhält. Beim Eintropfenlassen von Brom (2 Mol.) in die kochende wässerige Lösung der Sulfosäure geht mit den Wasserdämpfen *β-Pyridindibromid*, $C_5H_3Br_2N$, über, welches in weifsen Nadeln gewonnen wird, wenn man durch die alkalisch gemachte Flüssigkeit einen Dampfstrom leitet. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt die Verbindung bei 164 bis 165°, während sie schon bei 80° langsam sublimirt. Sie löst sich schwer in Ligroïn, kaltem Wasser, kohlens. Natriumlösung und Natronlauge, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol. Beim Erhitzen der Pyridinsulfosäure mit nur 1 Mol. Brom und Wasser in geschlossenen Röhren auf 100° entsteht neben dem Dibromid eine andere, noch zu untersuchende Bromverbindung. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_5H_3Br_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2\,H_2O$, des Dibrompyridins krystallisirt in grofsen, rothgelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe

H. Limpricht (1) hat in Gemeinschaft mit mehreren Schülern das Verhalten der *Amide* einiger aromatischer *Sulfosäuren* gegen *salpetrige Säure* untersucht. — A. Heffter (2) erhielt durch Einleiten von salpetriger Säure in ein breiförmiges Gemisch von *m-Mononitrobenzolmonosulfosäureamid* mit Salpetersäure unter starker Gasentwicklung eine klare Lösung, aus welcher nach dem Verdampfen der Salpetersäure und dem Neutralisiren mit kohlens. Blei *m-mononitrobenzolmonosulfos. Blei*, $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Pb . 2H_2O$, (3) in zu Büscheln gruppirten Nadeln auskrystallisirte. — In analoger Weise wurde aus dem *Amide* der *p-Monochlortoluol-o-monosulfosäure* (4) das *Baryumsalz*, $(C_7H_6ClSO_3)_2Ba . H_2O$, dieser Säure gewonnen. Diazoverbindungen liefsen sich in diesen Fällen nicht isoliren, doch deuteten auf deren Bildung die gefundenen Zersetzungsproducte hin. — F. Hybbeneth (5) untersuchte die Einwirkung von salpetriger Säure auf *m-Amidobenzolmonosulfosäureamid*, $C_6H_4(NH_2)SO_2NH_2$. Er stellte diese Verbindung durch Uebergiefsen von m-Nitrobenzolsulfosäureamid mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur völligen Lösung, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser dar. Der Körper krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, er löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Der Schmelzpunkt ist 142°. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich das *salzs. Salz* des m-Amidobenzolmonosulfosäureamids, $C_6H_4(NH_2)SO_2NH_2 . HCl$, auf Zusatz concentrirter Salzsäure in büschelförmig vereinigten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 235° unter beginnender Zersetzung schmelzenden Nadeln aus. Das *salpeters.* und das *oxals. Salz* krystallisiren ebenfalls gut. Beim Einleiten von salpetriger Säure zu einer stark abgekühlten Mischung des Amides mit absolutem

(1) Ann. Chem. **221**, 203. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1875, 632. — (4) JB. f. 1873, 662. — (5) Ann. Chem. **221**, 204.

Alkohol bis zur beginnenden Stickstoffentwicklung bildete sich eine noch nicht untersuchte, orangefarbige *Diazoverbindung*. Durch Einleiten von salpetriger Säure in ein stark abgekühltes Gemisch des Amids mit wenig Salpetersäure, bis eben eine klare gelbe Lösung entstanden war und Stickstoffentwicklung eintrat, und Fällen mit absolutem Alkohol wurde eine Diazoverbindung gewonnen, die sich zuweilen in heifsem Wasser völlig unter Stickstoffentwicklung, bisweilen aber nur theilweise löste, und zwar unter Hinterlassung einer aus kleinen gelben Nadeln bestehenden Verbindung. Der in Wasser lösliche Theil hatte die Zusammensetzung $C_6H_4(SO_2NH_2)N_2NO_3$, er war salpeters. *Diazobenzolmonosulfosäure-Amid*. Derselbe bildete orangegelbe, mikroskopische Nadeln, die beim Erhitzen und durch Schlag verpufften und beim Kochen mit Wasser und Erhitzen mit Alkohol unter Druck Stickstoff entwickelten. In letzterem Falle entstand *Benzolmonosulfosäureamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$ (1). Diesen Körper enthielt auch das alkoholische Filtrat von der Ausfällung obiger Diazoverbindung. Der beim Lösen des m-Diazobenzolsulfoamids in heifsem Wasser bleibende Rückstand hat die Zusammensetzung $(NH_2SO_2)C_6H_4{-}N{=}N{-}NHC_6H_4(SO_2NH_2)$, nachdem er durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck oder Kochen mit Wasser von Resten der Diazoverbindung befreit und über Schwefelsäure getrocknet worden ist. Das gelbe Pulver besteht aus mikroskopischen Nadeln und schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 183°. Dieser Körper verpufft beim Erhitzen nicht, entwickelt beim Kochen mit Wasser keinen Stickstoff, löst sich in verdünnten Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt. Dafs derselbe trotzdem eine Diazoverbindung ist, beweist sein Verhalten gegen Säuren, welche ihn in concentrirtem Zustande schon in der Kälte, in verdünntem beim Erwärmen unter Stickstoffentbindung zersetzen. Die Lösung enthält *Monochlorbenzolmonosulfosäureamid*, $C_6H_4Cl(SO_2NH_2)$ vom Schmelzpunkt 148° (2) und salzs.

(1) Der Schmelzpunkt desselben liegt nach Hybbeneth bei 156°. — (2) JB. f. 1876, 629.

m-Amidobenzolmonosulfosäureamid. Für die Einwirkung der salpetrigen Säure auf m-Amidobenzolsulfosäureamid gelten nach Hybbeneth die beiden folgenden Gleichungen : $(NH_2SO_2)C_6H_4NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = (NH_2SO_2)C_6H_4N_2NO_3 + 2 H_2O$ und $2[(NH_2SO_2)C_6H_4NH_2] + HNO_2 = (NH_2SO_2)C_6H_4N{=}N{-}NH C_6H_4(SO_2NH_2) + 2 H_2O$. Die Bedingungen zum ausschliefslichen Eintreten der einen dieser Umsetzungen sind noch festzustellen. – In analoger Weise untersuchte A. Heffter (1) das Verhalten des *p-Amidotoluol-o-monosulfosäure-Amids*, $C_7H_6(NH_2)SO_2NH_2$, gegen salpetrige Säure. Die Verbindung wurde durch Behandeln von *p-Mononitrotoluol-o-monosulfosäureamid* (2) vom Schmelzpunkt 186° in warmer ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie krystallisirt in seideglänzenden, weifsen, federartig gruppirten, bei 164° schmelzenden Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Weingeist löslich. Das salzs., *salpeters.* und *oxals. Salz* des Amids krystallisiren gut und lösen sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Das *salzs. Salz*, $C_7H_6(NH_2)SO_2NH_2 . HCl$, bildet lange weifse Nadeln. Das Amid ergiebt beim Einleiten von salpetriger Säure in seine alkoholische Lösung eine gelbe Ausscheidung, die beim Erhitzen nicht verpufft und beim Kochen mit Wasser nur ganz wenig Stickstoff entwickelt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter Druck wird der Körper zum Theil gelöst. Die Lösung enthält neben viel Harz *Toluol-o-monosulfosäureamid*, $C_7H_7(SO_2NH_2)$ (3). Beim Behandeln des Amidotoluolsulfoamids in salpeters. Lösung mit salpetriger Säure trat selbst bei starker Abkühlung sofort Zersetzung ein. Durch Behandlung von mit starker Salzsäure übergossenem Amide mit salpetriger Säure bis zur starken Gasentbindung entstand *p-Monochlortoluol-o-monosulfosäureamid*, $C_7H_6Cl(SO_2NH_2)$, welches sich nach Verdampfen der Hauptmenge der Salzsäure durch Wasser als krystallinischer, gelblichweifser Niederschlag ausfällen liefs und nach wiederholtem Um-

(1) Ann. Chem. **221**, 208. — (2) JB. f. 1874, 688. — (3) JB. f. 1879, 753.

krystallisiren weiße, bei 138° schmelzende Nadeln bildete. Beim Kochen mit übermangans. Kalium in wässeriger Lösung ging das p-Amidotoluol-o-sulfoamid in das bei 270° schmelzende *Azotoluol-disulfosäureamid*, $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(SO_2NH_2)_{[3]}N_{[1]}=N_{[1]}(SO_2NH_2)_{[3]}(CH_3)_{[4]}C_6H_3$ (1), über. — W. Paysan (2) prüfte das Verhalten des *o-Amidotoluol-p-monosulfosäureamids*, $C_7H_6(NH_2)(SO_2NH_2)$, gegen salpetrige Säure. Die Verbindung ergab sich durch Reduction von o-Nitrotoluol-p-monosulfosäureamid vom Schmelzpunkt 128° in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Sie stellt farblose, große, vierseitige, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Ammoniak lösliche, bei 175° schmelzende Säulen vor. Die *Salze* des Amids mit Säuren krystallisiren gut, das *salzs.*, $C_7H_6(NH_2)SO_2NH_2 . HCl$, in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln oder großen dicken Säulen, die sich in Wasser sehr leicht lösen und bei 240° schmelzen. Das *schwefels. Salz* bildet Nadeln, das *salpeters.* lange Prismen, das *oxals.* große flache Nadeln, das *essigs.* vierseitige Prismen und das *weins.* lange Tafeln. Salpetrige Säure führt das in Weingeist fein vertheilte Amid in eine feinpulverige, schön hellgelbe *Diazoverbindung* von der Zusammensetzung $(NH_2SO_2)C_7H_6N=N-NH-C_7H_6(SO_2NH_2)$ über, die auch bei Anwendung von Wasser statt des Alkohols, aber dann neben harzigen Producten, zu entstehen scheint. Dieselbe besteht aus mikroskopischen, aus Nadeln gebildeten Warzen, sie detonirt durch Schlag nicht, verpufft schwach beim Erhitzen und entwickelt mit Wasser gekocht, oder mit Weingeist unter verstärktem Druck, keinen Stickstoff, wohl aber sehr leicht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Es entstehen dabei *o-Monochlortoluol-p-sulfosäureamid*, $C_7H_6Cl(SO_2NH_2)$, und *Amidotoluolmonosulfosäureamid* nach der Gleichung : $(NH_2SO_2)C_7H_6N=N-NHC_7H_6(SO_2NH_2) + HCl = C_7H_6Cl(SO_2NH_2) + C_7H_6(NH_2, SO_2NH_2) + N_2$. Die erstere Verbindung krystallisirt aus der eingedampften Lösung aus, die andere bleibt gelöst. Jene erscheint aus heißem Wasser in

(1) JB. f. 1880, 921. — (2) Ann. Chem. 221, 210.

weifsen glänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, die sich in Wasser schwer lösen. 100 Thle. einer durch 24stündige Behandlung des Körpers mit Wasser bei 13° erhaltenen Lösung enthalten 0,1842 Thle. desselben. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 150° geht die Verbindung in *o-Monochlortoluol-p-monosulfosäure*, $C_7H_6Cl(SO_3H)$, über, deren *Baryumsalz* (wasserfrei) glänzende, dünne, rhombische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen bildet, während das gleichfalls wasserfreie und in Wasser sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* perlmutterglänzende, auch in 95procentigem Alkohol sich lösende Blättchen vorstellt. Das *Chlorid* dieser Säure konnte nicht krystallisirt, sondern nur als ein hellgelbes Oel erhalten werden. Beim Lösen in Ammoniak ging es sehr rasch in das o-Chlortoluol-p-sulfoamid über. Wird salpetrige Säure in ein breiiges Gemisch von o-Amidotoluol-p-sulfoamid und Salpetersäure eingeleitet, so entwickelt sich, trotz starker Abkühlung, gleich von Anfang an Stickstoff. In einem einzigen Ausnahmefalle erzeugte absoluter Alkohol in der klaren Lösung einen feinen weifsen Niederschlag einer *Diazoverbindung*, die schon beim Abfiltriren gelbbraun wurde, beim Erhitzen und Daraufschlagen detonirte und von Wasser und Alkohol in der Wärme leicht zersetzt wurde. Bei Anwendung von Alkohol liefs sich aus der Zersetzungsflüssigkeit *äthyloxydtoluolmonosulfos. Baryum (äthylkresolsulfos.* Baryum*)*, $[C_7H_6(C_2H_5O)SO_3]_2Ba . 3H_2O$ (1), in leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Blättern und Prismen gewinnen. In den Fällen, in welchen gleich von vorneherein beim Einleiten der salpetrigen Säure Stickstoffentwicklung eintrat und Alkohol später keine Fällung erzeugte, liefs sich aus der Flüssigkeit das soeben beschriebene Baryumsalz darstellen. Paysan hält Seine Diazoverbindung für identisch mit der von Hayduck (1) aus *o-Amidotoluol-p-monosulfosäure* erhaltenen.

E. Lellmann (2) hat *Nitro-* und *Amidoderivate* des *Benzolsulfoanilids* und des *Benzolsulfo-p-toluids* dargestellt.

(1) JB. f. 1874, 702. — (2) Ber. 1883, 594.

Um die Nitroderivate zu erhalten, wur… treffenden Anilide resp. Toluide nitrirt … sulfosäurechlorid auf Nitroaniline resp. Nit… Die auf diese Weise entstehenden bestän… sirenden Verbindungen werden durch Zin… Amidoderivate übergeführt. — Um *Ben…* $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$, zu erhalten, löst … (2 Mol.) in wenig Benzol, setzt Benzolsulfos… hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. N… den erstarrt das Ganze zu einem krystallin… saugt ab, wäscht mit Petroleumäther nach… Filtrat auf dem Wasserbade und läfst es … Exsiccator stehen. Die gelben bis braunen … abgepresst und aus Petroleumäther umkrystall… gelben, bei 104° unzersetzt schmelzenden Blät… Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eises… und Benzol. Die oben erwähnte, in Petroleum… Ausscheidung bildete schwach gelblich gefärbte … an feuchter Luft Salzsäure abgaben. Sie bestan… *anilinchlorhydrat*, $C_6H_4(NO_2)NH_2.HCl$. Der K… sich bei 155° oder bei der Berührung mit Wasser … momentan in Nitroanilin und Salzsäure. — *Benzols…* *anilid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$, läfst sich in ganz ana… wie das o-Derivat darstellen. Durch Umkrystallisi… starrenden Oeles aus Alkohol wurde die Verbindu… gelben flachen, in Alkohol, Eisessig und Chloroform … Benzol sehr leicht löslichen, bei 131 bis 132° sch… Nadeln erhalten. — *Benzolsulfo-p-nitroanilid* entsteht … Isomeren. Aus einem Gemisch von Benzol und Petro… krystallisirt es in gelben, in Alkohol, Benzol und Eisess… in Chloroform und Petroleumäther schwerer löslichen K… vom Schmelzpunkt 139°. — *Benzolsulfo-m-nitro-p-…* $C_6H_5SO_2NHC_6H_3(CH_3, NO_2)$, entsteht bei längerer Behandl… Benzolsulfo-p-toluid mit rauchender Salpetersäure vom sp… wicht 1,43; Wasser fällt es aus. Nach einmaligem Umk… siren aus heifsem Alkohol schmilzt die Verbindung b…

Um die Nitroderivate zu erhalten, wurden entweder die betreffenden Anilide resp. Toluide nitrirt oder Er liefs Benzolsulfosäurechlorid auf Nitroaniline resp. Nitrotoluidine einwirken. Die auf diese Weise entstehenden beständigen, gut krystallisirenden Verbindungen werden durch Zinn und Salzsäure in Amidoderivate übergeführt. — Um *Benzolsulfo-o-nitroanilid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$, zu erhalten, löst man o-Nitroanilin (2 Mol.) in wenig Benzol, setzt Benzolsulfosäurechlorid (1 Mol.) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach einigen Stunden erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei, man saugt ab, wäscht mit Petroleumäther nach, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade und läfst es mehrere Tage im Exsiccator stehen. Die gelben bis braunen Krystalle werden abgepresst und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die so in gelben, bei 104° unzersetzt schmelzenden Blättchen erhaltene Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Die oben erwähnte, in Petroleumäther unlösliche Ausscheidung bildete schwach gelblich gefärbte Blättchen, die an feuchter Luft Salzsäure abgaben. Sie bestand aus *o-Nitroanilinchlorhydrat*, $C_6H_4(NO_2)NH_2.HCl$. Der Körper zersetzt sich bei 155° oder bei der Berührung mit Wasser oder Alkohol momentan in Nitroanilin und Salzsäure. — *Benzolsulfo-m-nitroanilid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$, läfst sich in ganz analoger Weise wie das o-Derivat darstellen. Durch Umkrystallisiren des erstarrenden Oeles aus Alkohol wurde die Verbindung in hellgelben flachen, in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Benzol sehr leicht löslichen, bei 131 bis 132° schmelzenden Nadeln erhalten. — *Benzolsulfo-p-nitroanilid* entsteht wie seine Isomeren. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt es in gelben, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Chloroform und Petroleumäther schwerer löslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 139°. — *Benzolsulfo-m-nitro-p-toluid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_3(CH_3, NO_2)$, entsteht bei längerer Behandlung von Benzolsulfo-p-toluid mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,43; Wasser fällt es aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol schmilzt die Verbindung bei 99°.

Sie ist dann rein und bildet würfelartige Krystalle. Aus der Mutterlauge krystallisirt später etwas Dinitroderivat. Aus m-Nitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 116° wird dasselbe Mononitroderivat durch Behandeln mit Benzolsulfosäurechlorid und Benzol auf dem Wasserbade, Abfiltriren des ausgeschiedenen Nitrotoluidinchlorhydrats, Waschen des letzteren mit Petroleumäther und Krystallisiren des abgesaugten braunen Oeles aus Petroleumäther gewonnen. Es bildet, so dargestellt, gelbe, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. — *Benzolsulfo-m-dinitro-p-toluid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_2[CH_3, (NO_2)_2]$, bildet sich neben einer geringen Menge des Mononitroderivates beim Eintragen von Benzolsulfo-p-toluid in mit Eis gekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,47. Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in heifsem Alkohol und läfst krystallisiren. Die Verbindung wird so in schwach gelben, derben Prismen erhalten, die bei 178° unzersetzt schmelzen. Aus heifsem Benzol erhält man keilförmige Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches sie unter Trübwerden beim Liegen an der Luft verlieren. Heifser Alkohol und Benzol lösen den Körper leicht, kalter Alkohol schwer. Alkoholische Alkalien zersetzen ihn nicht; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170 bis 180° entsteht das *Di-m-nitro-p-toluidin*, $C_{13}H_{11}O_6N_3S$, vom Schmelzpunkt 116°. — *Benzolsulfo-o-amidoanilid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2$, entsteht durch Reduction von Benzolsulfo-o-nitroanilid mit Zinn und Salzsäure in der Siedehitze. Aus der durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösung fällt man die neue Verbindung vorsichtig mit kohlens. Natrium, sodann krystallisirt man dieselbe aus fünfzigprocentigem Alkohol um. Es resultiren lange farblose, bei 168° unzersetzt schmelzende, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform lösliche Nadeln. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2 . HCl$, wird aus mäfsig concentrirter wässeriger Lösung in grofsen derben Krystallen gewonnen. — *Benzolsulfo-m-amido-p-toluid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_3(CH_3, NH_2)$, fällt bei der Darstellung nach der bei der vorgenannten Verbindung angewandten Methode in Form seines Chlorhydrats fast vollständig mit dem Schwefelzinn aus. Letzteres mufs daher mit

heifsem, schwach sauerem Wasser ausgezogen werden. Aus der Lösung fällt man die Base mit kohlens. Natrium und krystallisirt dieselbe aus verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen langen farblosen Nadeln schmelzen bei 146,5°, lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

A. Seyda (1) hat die bei directer Sulfurirung entstehende *Mono-* und *Disulfosäure* des *Benzohydrochinons* untersucht. Die Methode von Nietzki (2) zur Darstellung des *Hydrochinons* und *Chinons* führt Er in folgender modificirter Weise aus. Die Lösung von 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser wird kalt allmählich mit $3^1/_2$ Thln. Kaliumdichromat, gelöst in 20 Thln. Wasser, versetzt. Nach 12 Stunden wird mit Aether ausgezogen, dieser abgezogen und destillirt. Zwei Extractionen mit Aether liefern Chinon in der Menge von 60 Proc. der theoretischen. Um dies in Hydrochinon überzuführen, übergiefst man es mit etwa 2 Vol. heifsen Wassers, leitet schweflige Säure bis zur Lösung ein, entfärbt mit Thierkohle und zieht mit Aether aus. — Behufs Darstellung der Hydrochinonmonosulfosäure, $C_6H_3(OH)_2SO_3H$, löst man 1 Thl. Hydrochinon in 8 Thln. gemischter Schwefelsäure durch dreistündiges Erwärmen auf 50°, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlens. Baryum und dampft das Filtrat unter Luftabschlufs ein. Die stark concentrirte, etwas rothe Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen, glänzenden Masse. Das so gewonnene *Baryumsalz* der Monosulfosäure ist wasserfrei; es löst sich leicht in warmem Wasser und in verdünntem Alkohol. Neutrale Lösung von essigs. Blei erzeugt in der Lösung des Salzes keine, schwach ammoniakalische dagegen eine Fällung. Ueber 110° erhitzt zersetzt sich das Salz. Das daraus durch genaue Umsetzung mit schwefels. Zink erhaltene *Zinksalz* (+ $4H_2O$) krystallisirt aus concentrirter Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, verwittert nicht an der Luft, aber über Schwefelsäure, verliert sein Krystallwasser erst vollständig bei

(1) Ber. 1883, 687. — (2) JB. f. 1877, 644; f. 1878, 563, 651.

135° und zersetzt sich über 140°. Das *Kaliumsalz* (wasserfrei) wird durch Zersetzen des Baryumsalzes mit kohlens. Kalium, starkes Einengen des Filtrates unter dem Aspirator, Versetzen mit 2 Vol. absoluten Alkohols, Abfiltriren des braunen flockigen Niederschlages, völliges Abdestilliren des Alkohols aus dem Filtrate unter Luftabschlufs und Stehenlassen der rückständigen hellrothen Lösung rein erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser stellt es gut ausgebildete grofse Octaëder vor, die bisweilen zu quadratischen Gruppen, ähnlich den Kochsalzkrystallen, zusammentreten. Nach G. Bodländer sind die Krystalle monoklin und bilden eine Combination der Pyramide mit der schiefen Endfläche. Das Axenverhältnifs ist a : b : c = 0,960028 : 1 : 2,225665; β ist = 107°23′9,1″. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht, in heifsem Alkohol schwer löslich, wird aber selbst aus concentrirter wässeriger Lösung nicht durch Alkohol gefällt. Bei 170° zersetzt es sich noch nicht. Die wässerige, concentrirte Lösung des *Natriumsalzes* gesteht zu einer aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Krystallmasse. Das aus der rohen Säure und kohlens. Blei dargestellte *Bleisalz* scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung amorph aus. Es löst sich später nicht mehr in Wasser, aber in Essigsäure. Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Hydrochinonmonosulfosäure erstarrt über Schwefelsäure zu einem körnigen Krystallbrei, sie zerfliefst an der Luft. — Die *Hydrochinondisulfosäure*, $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$, wird gebildet durch Lösen von 1 Thl. Hydrochinon in 5 Thln. rauchender Schwefelsäure und einstündiges Erhitzen auf 100 bis 110°, wobei sich die Säure allmählich abscheidet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei. Man verdünnt mit Wasser, kocht mit kohlens. Baryum und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Die Mutterlauge von den so erhaltenen säulenförmigen Krystallen scheidet beim Eindampfen ein blätteriges Baryumsalz aus, das sich in Wasser nicht, aber in verdünnter Essigsäure löst. Die abfiltrirte Mutterlauge liefert wieder das erste Salz. Das *Baryumsalz*, $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba . 3^1/_2H_2O$, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser,

nicht in Alkohol und wird selbst aus verdünnter wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in glänzenden Nadeln, aus verdünnten in durchsichtigen Prismen von tafelförmigem Habitus aus. Die Krystalle scheinen monoklin zu sein, sie sind durch schiefe Endflächen abgestumpft und haben eine reiche Flächencombination. In concentrirten Lösungen des Salzes erzeugt neutrales essigs. Blei einen krystallinischen Niederschlag, den Essigsäure und Weinsäure wieder lösen. Das Salz ist luftbeständig, verwittert über Schwefelsäure und verliert alles Krystallwasser erst bei 160°. Das aus dem Baryumsalz erhaltene *Zinksalz* (+ 6 H_2O) scheidet sich aus concentrirter Lösung in weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln aus, bei langsamer Krystallisation in langen Säulen. Es löst sich leicht in warmem Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Das Salz hält sich an der Luft, verwittert über Schwefelsäure rasch und verliert alles Krystallwasser erst bei 170°, ohne sich dabei zu zersetzen. Das *Kaliumsalz* (+ 4 H_2O) krystallisirt aus heifser Lösung bei langsamer Abkühlung in büschelförmig gruppirten, glänzenden Säulen, die durch eine schiefe Endfläche begrenzt sind. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, nicht in Alkohol. Die Krystalle sind luftbeständig, geben beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 130° alles Krystallwasser ab und vertragen Erhitzen auf 165°. Das *Natriumsalz* krystallisirt nicht, es löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Das *Bleisalz* ist ein mikrokrystallinischer, in Essigsäure und Weinsäure leicht löslicher Niederschlag, der über Schwefelsäure kein, bei 140° wenig Wasser verliert und sich über 150° zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Pb . 3 Pb(OH)_2$. — Die aus dem Baryumsalze durch genaue Umsetzung mit Schwefelsäure abgeschiedene freie *Hydrochinodisulfosäure* krystallisirt über Schwefelsäure in langen dicken Nadeln. Sie schmeckt adstringirend, zerfliefst an der Luft und schmilzt beim Erhitzen. — Nach Seyda's Ansicht ist das von Hesse (1) durch Lösen von Hydrochinon in rauchender

(1) JB. f. 1859, 305.

Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Baryumsalz, für dessen Säure die Formel $C_{12}H_{16}SO_9$ *(Sulfodihydrochinonsäure)* unrichtig ist, seinen Eigenschaften nach identisch mit dem oben beschriebenen hydrochinondisulfos. Baryum. Das von Gräbe (1) durch Erhitzen von *thiochrons. Kalium* mit Wasser erhaltene hydrochinondisulfos. Kalium ist identisch mit obigem gleichnamigen Salze. Die Formel der sogenannten „*Disulfodihydrochinonsäure*“ : $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$ von Hesse (2) hält Seyda ebenfalls für falsch. Die von Hesse (3) aus der *Chinasäure* erhaltene „*Disulfohydrochinonsäure*“ : $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ hält Seyda für *isomer* mit der von Ihm dargestellten Hydrochinondisulfosäure. Derselbe unterscheidet mit Gräbe (a. a. O.) zwei Hydrochinondisulfosäuren und zwar die *α-Hydrochinondisulfosäure* aus Chinasäure und die *β-Hydrochinondisulfosäure* aus Hydrochinon und thiochrons. Kalium. Das von Hesse (2) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf Hydrochinon gewonnene *Kaliumsalz* Seiner „*Disulfodihydrochinonsäure*“ ist nach seinen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen hydrochinonmonosulfos. Kalium. Die von Senhofer (4) aus *β-Phenoldisulfosäure* erhaltene *Dioxybenzolmonosulfosäure* $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ ist nach allen ihren Salzen von der Hydrochinonmonosulfosäure verschieden. — Die *Hydrochinonmonosulfosäure* bleibt beim Kochen mit starken Alkalilaugen unverändert. Mit Aetzalkalien geschmolzen giebt sie zunächst die Sulfogruppe ab, unter Rückbildung von Hydrochinon; bei höherer Temperatur entweicht Wasserstoff, wobei das entstandene schwefels. Salz zu schwefligs. Salze reducirt wird. Ebenso verhält sich die Hydrochinondisulfosäure. Beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 180° wird die Monosulfosäure in Hydrochinon und schwefels. Ammonium zersetzt. Beim Erhitzen des hydrochinonmonosulfos. Kaliums mit Cyankalium und Alkohol auf 160° entstand in geringer Menge eine krystallinische, in Alkalien mit dunkelblauer Farbe lösliche *Säure*.

(1) JB. f. 1867, 656, 658. — (2) JB. f. 1860, 282. — (3) JB. f. 1859, 305. — (4) JB. f. 1879, 749.

K. Hazura (1) erhielt durch Erhitzen des bei 115° schmelzenden *Mononitroresorcins* mit Schwefelsäure auf 80 bis 90°, Eingießen der rothbraunen Lösung in kaltes Wasser, Abfiltriren des dabei in geringer Menge ausfallenden *Dinitrodiresorcins*, Eindampfen des Filtrates zur Syrupdicke, Absaugen des beim Erkalten entstehenden Breies, Lösen in Wasser und Verdunstenlassen unter der Luftpumpe *Mononitroresorcinmonosulfosäure*, $C_6H_2[NO_2, SO_3H, (OH)_2] . 1,5 H_2O$, in gelblichweißen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen, in Aether löslichen, in Benzol und Chloroform unlöslichen Schuppen vom Schmelzpunkt 124 bis 125°. — Das oben erwähnte Dinitrodiresorcin, $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_4$, wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in hellrothen, in Wasser und Alkohol schwer, im Ammoniak leicht löslichen Krystallen gewonnen. Bei 170° bräunt es sich und verkohlt bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen. — Folgende drei *Baryumsalze* der Mononitroresorcinmonosulfosäure ließen sich darstellen. Das Salz $[C_6H_2(NO_2, SO_3, (OH)_2]_2Ba . 4 H_2O$ entsteht durch Zusatz von Aetzbaryt zur concentrirten wässerigen Lösung der Sulfosäure bis der krystallinische Niederschlag schwefelgelb und nicht citronengelb gefärbt ist. Durch Umkrystallisiren desselben aus siedendem Wasser wird es in großen, in Wasser leicht löslichen, schwefelgelben Nadeln erhalten. Das Salz $[C_6H_2(NO_2)(SO_3)O(OH)]Ba . 2 H_2O$ fällt in citronengelben Schuppen aus, wenn eine Lösung des schwefelgelben Salzes noch weiter mit Baryumhydrat versetzt wird. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Das dritte Salz $[C_6H_2(NO_2)(SO_3)(O_2Ba)]_2Ba . 10 H_2O$ krystallisirt aus der mit überschüssiger heißer Baryumhydratlösung versetzten Lösung des citronengelben Salzes in viel siedendem Wasser in blutrothen Nadeln heraus. Es ist fast unlöslich in Wasser. Das schwefelgelbe Salz verkohlt schon bei 125°, das citronengelbe kann auf 145° und das blutrothe auf 180° ohne Zersetzung erhitzt werden. — Wird das schwefelgelbe Baryumsalz mit in Wasser löslichen Sulfaten zersetzt, so entstehen andere Salze

(1) Monatsh. Chem. 4, 610.

der Nitroresorcinsulfosäure. Die Salze des *Kaliums*, *Kupfers*, *Kobalts* und *Nickels* sind in Wasser löslich, die drei letzteren krystallisiren in langen Nadeln. Das *Kaliumsalz* giebt mit Aetzkali zwei, dem citronengelben und blutrothen Baryumsalze entsprechende Kaliumsalze. — Mit Brom liefert die Mononitroresorcinsulfosäure weder in essigsaurer, noch auch in wässeriger Lösung ein Bromderivat, sondern es entsteht dann das bei 147° schmelzende *Dibromnitroresorcin*. — Das Reductionsproduct der Mononitroresorcinmonosulfosäure mit Zinn und Salzsäure in der Hitze fällt zum gröfsten Theile schon aus der heifsen Flüssigkeit aus. Es ist die *Amidoresorcinmonosulfosäure* $C_6[NH_2, SO_3H, H_2, (OH)_2]$. Dieselbe wird in wasserfreien, röthlichweifsen Krystallen erhalten. Nach L. Ditscheiner ist das System prismatisch, a : b = 1 : 1,1674. Die Flächen (001), (010) und (110) und die Winkel (010) (001) = 90°0′ und (110) $(\bar{1}10)$ = 99°20′ wurden beobachtet. Die Säure löst sich fast nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkalilauge. Letztere Lösung wird rasch blau, dann grün und endlich schwarz. Eisenchlorid giebt einen braunen, bei Zusatz von kohlens. Natrium einen braunvioletten, Bleiessig einen weifsen, an der Luft veilchenblau werdenden Niederschlag. Die Säure verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Mutterlauge von der Amidoresorcinsulfosäure lieferte durch Eindampfen nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff nadelförmige Krystalle, die Mono- oder Diamidoresorcin zu sein schienen.

J. V. Janovsky (1) erhielt beim Nitriren der *Azobenzol-p-monosulfosäure* vorwiegend das von Ihm (2) früher als schwerlösliche α- oder A-Säure beschriebene *Mononitroderivat*, wenn weniger Salpetersäure (5 bis 6 Thle. vom spec. Gewicht 1,40 auf 1 Thl. Azobenzolsulfosäure) angewandt wurde und die Temperatur 100° nicht überstieg. Bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur scheint diese Säure in die leichter lösliche

(1) Ber. 1883, 1486. — (2) JB. f. 1882, 598; siehe ferner diesen JB. S. 784.

β-, B- oder m-Nitrosäure (1) überzugehen. Die schwer lösliche *α-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure* krystallisirt in schönen feuerfarbigen, brillantglänzenden, das Licht lebhaft polarisirenden Nadeln. Aus verdünnter Salpetersäure wird sie beim Erkalten in rhombischen Tafeln erhalten. Bei völliger Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert die Säure Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin, wonach ihre Constitution die folgende ist : $C_6H_4=[-NO_{2[4]}, -N_{[1]}=N_{[1]}-C_6H_4(SO_3H)_{[4]}]$. Die Säure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Ihre Salze krystallisiren sämmtlich gut. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_8(NO_2)N_2(SO_3K)$, (wasserfrei) bildet orangerothe, rhombische Tafeln. 100 ccm Wasser lösen bei 17° 0,161 g desselben. Das *Natriumsalz* (+ $2H_2O$) krystallisirt in monoklinen Tafeln oder Nadeln und löst sich schwer. Das *Baryumsalz* (wasserfrei) bildet blaugelbe, mikroskopische Schuppen und löst sich sehr schwer in Wasser. — Reducirt man die Säure nur partiell, so resultiren verschiedene Producte, je nachdem man mit Zinnchlorür oder mit Ammoniumsulfhydrat arbeitet. Das schon früher (2) mit Zinnchlorür erhaltene, schwer lösliche gelbe Product, welches damals als eine Amidosulfosäure eventuell auch als eine Hydrazoverbindung angesprochen wurde, wurde jetzt (3) näher untersucht. 100 Thle. Wasser von 97° lösen nur 0,39 Thle. desselben. Der Körper krystallisirt mikrokrystallinisch in Zwillingen des rhombischen Systems. Die Verbindung entsteht aus der p-Nitroazobenzolsulfosäure auch beim Behandeln mit Ammoniumsulfhydrat. Sie ist eine *Hydroazobenzol-p-monosulfosäure*, nicht aber eine Amidosäure (2). Ihr *Kaliumsalz* bildet goldglänzende, schön ausgebildete, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Das *Natriumsalz* löst sich leicht. Das *Baryumsalz* (+ $4H_2O$) ist bronzefarbig, krystallisirt in flachen, rhombischen Prismen. Die Säure entwickelt mit concentrirter Kalilauge Ammoniak und giebt bei vollständiger Reduction p-Phenylendiamin und Sulfanilsäure. Bei der Behandlung mit salpetrigs. Kalium wird die Hydroazosäure zu-

(1) JB. f. 1882, 598. — (2) JB. f. 1882, 598; dieser JB. : Azoverbindungen, S. 785. — (3) Ber. 1883, 1487; Monatsh. Chem. 4, 652.

nächst zu der sogleich zu beschreibenden Amidoazosäure oxydirt, welche dann erst in eine Diazoverbindung übergeht. — Bei der Reduction mit Ammoniumhydrosulfid in alkoholischer Lösung liefert die p-Nitroazobenzol-p-sulfosäure eine *p-Amidoazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$. Diese kann indessen auch durch Reduction mit Zinnchlorür erhalten werden. Behufs Darstellung der Amidosäure behandelt man die Nitrosäure mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat in berechneter Menge, fällt die dunkle braunrothe Lösung mit Salzsäure, führt die ausgeschiedene Säure in das Baryumsalz über, krystallisirt dieses um und zerlegt es mit Salzsäure. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0196 g der Amidosäure (1). Die gelben Lösungen der Salze werden auf Säurezusatz röthlich. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in lachsfarbigen Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser. Die früher (2) unter ihrem Namen beschriebene Säure war die oben genannte Hydrazobenzol-p-sulfosäure. Das *p-amidoazobenzol-p-monosulfos. Kalium*, $C_{12}H_8(NH_2)N_2(SO_3K) . H_2O$, krystallisirt in schönen goldglänzenden, rhombischen Platten mit den Flächen $\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Es löst sich leicht in Wasser und ist sehr hygroskopisch. Das *Natriumsalz* bildet leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz* ($+ 6 H_2O$) schöne brillantglänzende, monokline, feuerfarbige Nadeln. 100 ccm Wasser von 24° lösen 0,064 g desselben, heifses Wasser löst das Salz viel leichter. Das in heifsem Wasser leicht, in kaltem dagegen sehr schwer lösliche *Calciumsalz* ($+ 4 H_2O$) stellt gelbe, perlmutterglänzende Blättchen oder grofse rhombische Platten vor. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,258 g davon. Das *Strontiumsalz* ($+ 2 H_2O$) scheidet sich in sehr schönen langen Nadeln, das *Bleisalz* in kleinen wasserfreien monoklinen Blättchen aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,064 und bei 24° 0,066 g des Bleisalzes. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln. Um zu prüfen, ob diese Amidoazobenzol-p-monosulfosäure identisch sei mit der gleich zusammengesetzten

(1) So steht Monatsh. Chem. 4, 653, während dagegen Ber. 1883, 1489 steht 0,0168 g. — (2) Dieser JB. S. 785.

und benannten Säure des sogenannten *Echtgelbs*, verglich Janovsky die freien Säuren genau mit einander und liefs das Gleiche von H. Schwitzer mit deren Salzen thun. Die Echtgelb-Säure wurde durch Diazotiren von Sulfanilsäure und nachheriges Combiniren mit Anilin dargestellt. Dieselbe krystallisirt mit 1,5 Mol. Krystallwasser. 100 Thle. Wasser von 22° lösen nur 0,0144 g dieser Säure. Bei der Condensation von Diazobenzol-p-monosulfosäure mit Anilin oder seinen Salzen entstehen zwei verschiedene *Säuren*, die in ihrer Löslichkeit und derjenigen ihrer Salze stark von einander abweichen. Das *Calcium*- und das *Baryumsalz* der einen dieser Säuren sind schwer, die entsprechenden Salze der anderen leicht in Wasser löslich. Die vorläufig nur untersuchten schwer löslichen Salze variiren in Form und Löslichkeit sehr von denen der aus Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure entstandenen Amidoazobenzolsulfosäure. Von jenem schwer löslichen Baryumsalze (+ $6 H_2O$) lösen 100 Thle. Wasser bei 20° nur 0,052 Thle. Dieses Salz krystallisirt rhombisch. Das entsprechende Calciumsalz (+ $2 H_2O$) bildet schwer lösliche kleine Warzen oder mikroskopische Plättchen. Die in diesen beiden Salzen vorhandene Amidoazobenzol-p-monosulfosäure ist schwer löslich und krystallisirt mit 1,5 Mol. Wasser. Sie entsteht nur in geringer Menge, die leicht lösliche Säure dagegen als Hauptproduct. Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs die aus Nitroazobenzol-p-sulfosäure entstehende Amidoazobenzol-p-sulfosäure mit der Säure des Echtgelbs *nicht identisch* ist.

Nach W. Kelbe (1) scheidet sich aus einer concentrirten heifsen Lösung von *p-toluolsulfos. Baryum* zunächst wasserfreies Salz in Blättern aus und später bei völligem Erkalten das Salz $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Ba . 3 H_2O$ in Nadeln. Aus einer bei etwa 30° gesättigten Lösung der Blätter schieden sich nur die Nadeln aus. Oberhalb 30° resultiren nur Blätter.

O. Kornatzki (2) machte Mittheilungen über eine *p-Monobromtoluoldisulfosäure*. Dieselbe entsteht sehr leicht, wenn man

(1) Ber. 1888, 621. — (2) Ann. Chem. 221, 191.

in eine Mischung von p-Monobromtoluol mit 1 Vol. rauchender Schwefelsäure Schwefelsäureanhydriddampf einleitet, bis Alles gelöst ist. Giefst man nach 24 stündigem Stehen in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt, fällt aus der eingeengten Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Weingeist den Kalk völlig aus und neutralisirt nach dem Verjagen des Alkohols mit kohlens. Baryum, so scheidet sich aus dem eingedampften Filtrate *p-monobromtoluoldisulfos. Baryum* (+ $5 H_2O$) in gelben harten Krystalldrusen aus. Aus verdünnten Lösungen in heifsem Wasser krystallisirt es nach dem Kochen mit Thierkohle in farblosen derben Prismen, aus concentrirten in feinen Nadeln oder Tafeln. Es wird schwer von kaltem, leicht von heifsem Wasser aufgenommen. Die freie Säure, $C_7H_5Br(SO_3H)_2$, bildet eine sehr zerfliefsliche, farblose, blumenkohlartig aussehende Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) stellt farblose, leicht in kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösliche Nadeln oder schöne rhombische Prismen vor. Sein Krystallwasser verliert es beim Stehen über Schwefelsäure. Das *Bleisalz* (+ $2 H_2O$) krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, leicht löslichen Nadeln. Das *Chlorid*, $C_7H_5Br(SO_2Cl)_2$, schiefst aus ätherischer Lösung in grofsen, farblosen, rhombischen Tafeln an, die bei 99° schmelzen und sich sehr leicht unter Auftreten von Salzsäure zersetzen. Das *Amid*, $C_7H_5Br(SO_2NH_2)_2$, entstand aus dem Chloride schon bei 24 stündiger Einwirkung von concentrirtem Ammoniak. Es bildet weifse weiche Krystalle, löst sich sehr schwer in heifsem Wasser, etwas leichter in Ammoniak, schwer in Alkohol, nicht in Aether und Chloroform und schmilzt über 260°. Eine andere Sulfosäure, aufser der beschriebenen, schien nicht entstanden zu sein. Bei 16 stündigem Kochen mit 4 Vol. concentrirtester Salpetersäure lieferte die p-Monobromtoluoldisulfosäure Schwefelsäure in reichlicher Menge, ferner *p-Monobromdisulfobenzoësäure*, *Dibrommononitrotoluolmonosulfosäure* und *Mononitrotoluoldisulfosäure*. Die Trennung dieser Säuren geschah in folgender Weise. Die Flüssigkeit wurde durch Eindampfen von Salpetersäure befreit, der mit Wasser verdünnte Rückstand mit kohlens. Baryum neutralisirt und das Filtrat zur

Krystallisation eingedampft. *Zuerst* schied sich *p-monobromdisufobenzoës. Baryum* in schwer löslichen, glasglänzenden, blätterigen Krystallen aus. Später schieden sich gemischte Krystallisationen aus. Dieselben wurden durch kohlens. Kalium in die Kaliumsalze verwandelt, denen nach dem Trocknen mit Hülfe von siedendem 95procentigem Alkohol das *dibrommononitrotoluolmonosulfos. Kalium* entzogen werden konnte. Der in Alkohol unlösliche Theil der Kaliumsalze ergab beim Krystallisiren aus heifsem Wasser zunächst feine Nadeln von *mononitrotoluoldisulfos. Kalium,* sodann Ausscheidungen von p-monobromtoluoldisulfos. Kalium und monobromdisulfobenzoës. Kalium. — Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) der erwähnten p-Monobromdisulfobenzoësäure, $C_6H_2Br(CO_2H)(SO_3H)_2$, wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol in farblosen, weichen, sehr leicht in Wasser löslichen Täfelchen abgeschieden. Das *Baryumsalz* (+ $12 H_2O$) krystallisirt in schwach gelblichen, grofsen, glasglänzenden Tafeln, es löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol. Das durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf 150° dargestellte *Chlorid* krystallisirt aus Aether in rhombischen, bei 151° schmelzenden Tafeln. Das *Amid* bildet kleine, sternförmig gruppirte, über 250° schmelzende Prismen, die sich leicht in Ammoniak und heifsem, schwer in kaltem Wasser lösen. — Das *dibrommononitrotoluolmonosulfos. Kalium*, $C_7H_4Br_2(NO_2)SO_3K . H_2O$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten in weifsen, weichen Warzen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Das durch Versetzen der weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrates mit kohlens. Baryum gewonnene *Baryumsalz* (+ $3,5 H_2O$) stellt farblose, glänzende, dünne, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösliche Blättchen vor. — Obiges *mononitrotoluoldisulfos. Kalium*, $C_7H_5(NO_2)(SO_3K)_2$, bildet farblose, feine, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol lösliche Nadeln. Durch Reduction dieses Salzes mit Schwefelammonium, späteres Versetzen mit Salzsäure und längeres Stehenlassen des Filtrates werden dünne, spröde, gelbliche, leicht in Wasser, schwer in

Alkohol lösliche Prismen einer *Amidotoluoldisulfosäure*, $C_7H_5(NH_2)(SO_3H)_2 . 2 H_2O$ (?), erhalten, die von den beiden von v. Pechmann (1) und Lorentz (2) dargestellten gleichnamigen Säuren verschieden ist. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht die *p-Monobromtoluoldisulfosäure* in eine *Toluoldisulfosäure*, $C_7H_6(SO_3H)_2$, über, welche von den bis jetzt bekannten (3) verschieden ist. Um dieselbe zu isoliren, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, die eingedampfte Lösung durch Stehenlassen von der Hauptmenge des schwefels. Natriums befreit, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Phosphorchlorid erhitzt, das entstandene Chlorid der Toluoldisulfosäure durch dreistündiges Erhitzen mit Wasser auf 150° zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das aus diesem Rückstande zunächst hergestellte *toluoldisulfos. Baryum*, $C_7H_6(SO_3)_2Ba . 4 H_2O$, löst sich sehr leicht in Wasser, woraus es durch viel absoluten Alkohol in farblosen, seideglänzenden, langen feinen Nadeln abgeschieden wird. Das neutrale *Kaliumsalz* (wasserfrei) bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen. Alkohol schlägt es aus der wässerigen Lösung nieder. Das *saure Kaliumsalz* ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich, wird aber bei Zusatz von Weingeist zu seiner concentrirten Lösung nicht unverändert gefällt, sondern in gelöst bleibende freie Säure und ausfallendes neutrales Salz zerlegt. Das *Chlorür*, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, löst sich leicht in Aether, schwerer in Petroleumäther und krystallisirt aus diesem in farblosen, harten, bei 86,5° schmelzenden Prismen. Das *Amid*, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, bildet farblose, lange, schwer in Wasser, leichter in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Weingeist lösliche, über 260° schmelzende Nadeln. Bei zweistündigem Erhitzen des Baryumsalzes dieser Toluoldisulfosäure mit concentrirter Salpetersäure entstand eine anscheinend mit der *Mononitrotoluoldisulfosäure*, $C_7H_5(NO_2)(SO_3H)_2$, deren Kaliumsalz oben beschrieben wurde, identische Säure. Das *Baryumsalz*

(1) JB. f. 1874, 694. — (2) Daselbst, S. 699. — (3) JB. f. 1871, 676; f. 1872, 596, 599; f. 1873, 663; f. 1877, 855; f. 1879, 754; f. 1880, 921.

($+ 3 H_2O$) derselben bildet zu Gruppen vereinigte kleine, weiße, beim Liegen an der Luft graublau werdende, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösliche Nadeln.

Demselben (1) gelang es nicht, die von Hefs (2) durch Erhitzen von *o-Mononitrotoluol* mit rauchender Schwefelsäure auf 150 bis 160° gewonnene, von der *o-Mononitrotoluol-p-monosulfosäure* (3) verschiedene zweite Sulfosäure zu erhalten, sondern Er erhielt nur jene Säure.

Derselbe (4) hat *Azotoluoldisulfosäuren* (5) dargestellt und zwar durch Oxydation der *Amidotoluolmonosulfosäuren*, da die Azotoluole sich nach A. Heffter's, von Kornatzki mitgetheilten Versuchen durch rauchende Schwefelsäure sehr schwer sulfuriren lassen. *p-Azotoluol* veränderte sich beispielsweise bei mehrstündigem Erhitzen mit 5 bis 8 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 130° nicht, während bei höherer Temperatur Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure und Verkohlung erfolgte. — Um *o-Azotoluoldi-p-sulfosäure*, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$, zu erhalten, versetzt man das Kaliumsalz der *o-Amidotoluol-p-monosulfosäure* (6) in kalter wässeriger Lösung mit einer 4 procentigen Lösung von übermangans. Kalium, bis auch beim Erwärmen keine Entfärbung mehr erfolgt. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich das Kaliumsalz der von Neale (7) durch Reduction der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure mit Zinkstaub und Kalilauge erhaltenen Azosäure aus. — *p-Azotoluoldi-o-sulfosäure* wird in analoger Weise aus *p-Amidotoluol-o-monosulfosäure* erhalten. Sie ist identisch mit der von Neale (8) durch Reduction der p-Mononitrotoluol-o-monosulfosäure dargestellten Azosäure. — *p-Azotoluoldi-m-sulfosäure* entsteht bei der Oxydation der *p-Amidotoluol-m-monosulfosäure* (9). Das aus dem unreinen,

(1) Ann. Chem. 221, 180. — (2) JB. f. 1881, 560. — (3) Vgl. JB. f. 1869, 400; f. 1870, 748 (an diesen beiden Stellen als m-Derivat bezeichnet); JB. f. 1881, 561. — (4) Ann. Chem. 221, 179. — (5) Vgl. Melms, JB. f. 1870, 781; Neale, JB f. 1880, 920. — (6) JB. f. 1869, 401 (hier als m-Derivat bezeichnet); f. 1874, 701. — (7) JB. f. 1880, 920. — (8) Daselbst S. 921. — (9) JB. f. 1874, 694.

mit Schwefelsäure und Alkohol zerlegten Kaliumsalz gewonnene *Baryumsalz* (+ $3 H_2O$) der Azosäure bildet kleine rothe, an der Luft verwitternde, in Wasser schwer lösliche Warzen. Um bei der Darstellung dieser Säure eine gute Ausbeute zu erzielen, darf man nicht mehr als die theoretisch erforderliche Menge Permanganat in Anwendung bringen. Es bleibt dann zwar sehr viel von der Amidosäure unverändert, dagegen wird letztere beim Arbeiten nach der für die anderen oben genannten Azosäuren eingehaltenen Methode gröfstentheils zu weit oxydirt. — Behufs Gewinnung der *o-Azotoluoldi-m-sulfosäure* verfährt man wieder in der üblichen Weise und zwar unter Anwendung der von Gerver (1) aus o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure bereiteten schwer löslichen Verbindung, welche Dieser *Sulfo-o-toluidinsäure (o-Amidotoluol-m-monosulfosäure)* nannte. Die freie Azosäure krystallisirt in kleinen rothen, zu Tafeln vereinigten, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslichen Prismen. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{12}K_2N_2S_2O_6$, scheidet sich in schönen rothen, zu Warzen vereinigten, wasserfreien Blättchen aus, die schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) ist ein fleischfarbiger, schwer löslicher, krystallinischer, an der Luft verwitternder Niederschlag. Das in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche *Calciumsalz* (+ $3 H_2O$) ist ein hellrother krystallinischer Niederschlag. Das aus dem Baryumsalz als rother, in Wasser etwas leichter löslicher Niederschlag erhaltene, an der Luft verwitternde *Bleisalz* (+ H_2O) krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in zu Warzen vereinigten Nadeln. *o-Azotoluoldi-m-sulfosäurechlorid*, $C_{14}H_{12}N_2(SO_2Cl)_2$, ist ein rothes, in Aether wenig, in heifsem Benzol leicht lösliches Pulver. Aus heifsem Benzol wird es in glänzenden, dunkelrothen, langen, bei 218° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das aus dem Chloride durch mehrtägiges Digeriren mit concentrirtem Ammoniak entstehende, in Wasser schwer lösliche *Amid* krystallisirt aus Ammoniaklösung beim Verdunsten in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche über 250° schmelzen. Zinnchlorür entfärbt die

(1) JB. f. 1873, 673.

Lösung des Kaliumsalzes sofort; aus der mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten, sodann eingedampften Flüssigkeit krystallisiren rothbraune Nadeln aus, die noch zu untersuchen sind. – Die gebromten Amidotoluolmonosulfosäuren sind viel widerstandsfähiger gegen übermangans. Kalium als die bromfreien, ebenso wie diefs Rodatz (1) für die Amidobenzolsulfosäuren und ihre Bromderivate nachgewiesen hat. — Durch Erwärmen der von Jenfsen (2) beschriebenen *Monobrom-p-amidotoluol-o-monosulfosäure* (40 g) in alkalischer Lösung mit übermangans. Kalium (67,3 g) auf dem Wasserbade, wiederholtes Auskochen des dabei entstehenden Niederschlages der Manganoxyde mit Wasser und Krystallisirenlassen läfst sich das *Kaliumsalz* (+ $4 H_2O$) der *Dibrom-p-azotoluoldi-o-sulfosäure*, $C_{14}H_{12}Br_2N_2S_2O_6$, gewinnen. Dasselbe besteht aus orangefarbigen, glänzenden, sechsseitigen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz* (+ $5 H_2O$) fällt aus der verdünnten heifsen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von essigs. Baryum als orangefarbiger, auch in kochendem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Das *Calciumsalz* (+ $4{,}5 H_2O$) ist ein röthlicher, in heifsem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das *Bleisalz* (+ $5 H_2O$) fällt röthlich gelb aus, es löst sich in kochendem Wasser fast nicht, dagegen leicht in heifser verdünnter Salpetersäure, aus welcher es beim Erkalten in prachtvollen rothen, rhombischen Tafeln anschiefst. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene freie Säure stellt rothe, stark glänzende, zugespitzte, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln vor. *Dibrom-p-azotoluoldi-o-sulfosäure-Chlorid*, $C_{14}H_{10}Br_2N_2(SO_2Cl)_2$, ist ein ziegelrothes, schwer in Aether, leicht in heifsem Benzol lösliches, aus letzterem in schönen hellrothen, zu Gruppen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 226° krystallisirendes Pulver. Das aus diesem Körper durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak in der Wärme entstehende *Amid* scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in starkem Weingeist als schmutzig rothes, in Wasser und starker Ammoniaklösung kaum

(1) JB. f. 1882, 1008. — (2) JB. f. 1874, 689.

lösliches, über 260° schmelzendes Pulver ab. Bei der Reduction der besprochenen Azosäure mit Schwefelammonium geht sie wieder in die Monobrom-p-amidotoluol-o-sulfosäure über. Eine *Hydroazosäure* entstand dabei nicht. — Die von Hayduck (1) dargestellte *Dibrom-o-amidotoluol-p-monosulfosäure* lieferte bei der Oxydation mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung eine *Tetrabrom-o-azotoluoldi-p-sulfosäure*, $(C_7H_5Br_2SO_3N)_2$, deren zunächst erhaltenes *Kaliumsalz* (+ $2H_2O$) in glänzenden, rothen, mikroskopischen, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslichen Tafeln sich ausscheidet. Das *Baryumsalz* (+ $9H_2O$) ist ein hellrother, in heifsem Wasser sehr schwer löslicher, das *Calciumsalz* (+ $8H_2O$) ein aus heifsem Wasser, worin er sich leicht löst, in hellrothen glänzenden Blättchen krystallisirender Niederschlag. Das als fleischfarbiger krystallinischer Niederschlag ausfallende *Bleisalz* (+ $9H_2O$) ist wenig in kochendem Wasser, leicht in heifser verdünnter Salpetersäure löslich und scheidet sich aus dieser beim Erkalten in röthlichen Blättchen aus. Die freie Säure krystallisirt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in blutrothen, glänzenden, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Das *Chlorid* der Säure, $C_{14}H_8Br_4N_2(SO_2Cl)_2$, ist ein rothes, nicht in Aether, schwer in heifsem Benzol lösliches Pulver, welches aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel in dunkelrothen, kleinen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Tafeln krystallisirt. Bei 243° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Um das *Amid* darzustellen, wurde das Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung erhitzt, das rothe Filtrat verdunstet und der Rückstand in heifsem Alkohol gelöst. Wasser fällte daraus ein ziegelrothes, kaum krystallinisches, bei 218° schmelzendes Pulver. Bei der Reduction der Tetrabrom-o-azotoluoldi-p-sulfosäure mit Zinnchlorür geht sie wieder in die Dibrom-o-amidotoluol-p-monosulfosäure über. Eine *Hydroazosäure* entsteht dagegen nicht dabei.

(1) JB. f. 1874, 705.

H. Limpricht (1) theilte Untersuchungen von A. Heffter und W. Paysan über zwei *Amidotoluolthiomonosulfosäuren* mit. — Durch portionenweises Eintragen des bei 44° schmelzenden *Chlorides* der *p-Mononitrotoluol-o-monosulfosäure* (2) in concentrirte Schwefelammoniumlösung, so lange noch eine Reaction erfolgte, unter guter Abkühlung, Eindampfen der Flüssigkeit, Abfiltriren von abgeschiedenem Schwefel und Zusatz von Essigsäure erhielt Heffter (3) die schwerlösliche *p-Amidotoluol-o-monothiosulfosäure*, $C_7H_6(NH_2)SO_2SH$. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bildete dieselbe harte gelbliche, bei 120° ohne zu schmelzen sich zersetzende, nicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser lösliche Prismen. Mineralsäuren bewirken schon in der Kälte, Wasser erst bei längerem Kochen Abscheidung von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel. Eine durch 24 stündiges Stehen mit Wasser bei 11° erhaltene Lösung enthält 0,654 Proc. ihres Gewichtes an Säure. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $[C_7H_6(NH_2)SO_2S]_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt in kleinen gelblichen, sehr leicht in Wasser löslichen Prismen, die ihren Krystallwassergehalt beim Stehen über Schwefelsäure behalten. Das *Silbersalz* ist ein weifser, käsiger Niederschlag, der sich beim längeren Stehen und beim Kochen mit der Flüssigkeit schwärzt. Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein fast unlöslicher, weifser, aus mikroskopischen Prismen bestehender, beim Kochen dunkel werdender Niederschlag. Das *Bleisalz* fällt als weifser, amorpher, beim Kochen sich schwärzender Niederschlag aus. Das *Kupfersalz* wird in grünen, aus Nadeln bestehenden Flocken niedergeschlagen; es löst sich etwas in heifsem Wasser. Die Thiosäure entfärbt Jodjodkaliumlösung unter schwacher Schwefelabscheidung. Welches Product dabei entsteht, ist noch festzustellen. Beim Kochen der Thiosäure mit Salzsäure scheidet sich Schwefel aus und es entsteht die *p-Amidotoluol-o-monosulfinsäure*, $C_7H_6(NH_2)SO_2H$, welche dabei aber gröfstentheils weiter in das

(1) Ann. Chem. **221**, 344. — (2) JB. f. 1874, 688. — (3) Ann. Chem. **221**, 345.

isomere *Toluolsulfoamin* verwandelt wird. Zur Darstellung der Sulfinsäure behandelt man vortheilhafter ein Salz jener Thiosäure mit Natriumamalgam, wodurch die SH-Gruppe in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, und fällt die Sulfinsäure mit Essigsäure aus. Die p-Amidotoluol-o-sulfinsäure krystallisirt in farblosen Prismen oder in feinen kurzen Nadeln. Der Schmelzpunkt ist bei 240° noch nicht erreicht. Alkohol löst die Säure fast nicht, kaltes Wasser schwer, heifses leicht. 100 Thle. durch 24 stündiges Stehen bei 11° bereiteter wässeriger Lösung enthalten 0,460 Thle. Säure. Beim Eintragen in eine Lösung von Schwefel in Schwefelammonium geht die Sulfinsäure leicht wieder in die Thiosulfosäure über. Die p-amidotoluol-o-sulfins. Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in mikroskopischen Prismen. Das *Baryumsalz* (+ x H_2O) wird aus wässeriger Lösung durch Abdampfen als syrupartige Masse erhalten, welche absoluter Alkohol in feine weifse Nadeln verwandelt. Alkohol von 95 Proc. löst diese leicht wieder auf. Das Salz ist sehr zerfliefslich, weshalb die Krystallwasserbestimmung nicht ausführbar war. Das bei 130° getrocknete Salz enthielt noch 2 Mol. Wasser. Beim Eintropfen von Bromwasser in die Sulfinsäurelösung bis zur bleibenden Trübung entsteht p-Amidotoluol-o-sulfosäure, welche durch Eindampfen in Rhomboëdern gewonnen werden kann, und Toluolsulfoamin, welches aus der Mutterlauge durch Ammoniak gefällt wird. Ein dem Aethylphenylsulfon (1) entsprechendes Amidosulfon von der Formel $C_7H_6(NH_2, SO_2C_2H_5)$ zu gewinnen, gelang nicht. Als amidotoluolsulfins. Kalium in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl erwärmt worden war, fällte Wasser nichts aus und beim Eindampfen krystallisirten kleine, sternförmig vereinigte, weifse Nadeln in Gemeinschaft mit Bromkalium aus deren Isolirung fehlschlug. Das dem von Otto und Schiller (2) aus benzolsulfins. Natrium mit Zink und Salzsäure erhaltenen Benzolsulfhydrat (Thiophenol) entsprechende *p-Amidotoluol-o-*

(1) Vgl. Otto, JB. f. 1880, 934. — (2) JB. f. 1876, 448.

sulfhydrat (1) lieferte die Amidotoluolsulfinsäure bei solcher Behandlung nicht, sondern sie blieb dabei unverändert. Durch Erwärmen der Amidotoluolsulfinsäure mit Phosphorpentachlorid zu einem Chlorid der Amidotoluolsulfosäure zu kommen, gelang nicht. Leitet man salpetrige Säure in stark gekühlten absoluten Alkohol, in welchem die Sulfinsäure suspendirt ist, so entsteht *p - Diazotoluol - o - monosulfinsäure*. Das Einleiten wird unterbrochen, wenn sich in dem Niederschlage der Diazoverbindung mit dem Mikroskope keine Sulfinsäure-Krystalle mehr entdecken lassen. Die gelb bis braun gefärbten Nädelchen der p-Diazotoluol-o-sulfinsäure werden an der Luft bald dunkel. Mit Wasser und Alkalilösungen scheiden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes, in Aether und Alkohol unlösliches Harz ab. Alkohol löst die Diazosäure in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme entweicht Stickstoff und die klare Lösung läfst auf Wasserzusatz gelbe Tropfen ausfallen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in stark gekühltes Wasser, in welchem die Sulfinsäure suspendirt ist, tritt sofortige Zersetzung der anfangs entstehenden gelben Flocken ein; es entweicht dabei Stickstoff und es scheidet sich viel braunes Harz ab. Das Filtrat ergiebt beim Eindampfen nichts Krystallisirendes und auch ein krystallisirendes Kalium-, Baryum- oder Bleisalz läfst sich nicht gewinnen. Eine Lösung der Amidotoluolsulfinsäure in Bromwasserstoffsäure ergab mit salpetriger Säure behandelt *p-Monobromtoluol-o-monosulfosäure* (2). Durch Behandeln der p-Diazotoluol-o-sulfinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol, vollständiger beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck entsteht die *p-Oxyäthyltoluol-o-monosulfosäure*, $(C_2H_5O)C_7H_6(SO_3H)$. Durch Versetzen der erhaltenen Lösung mit Wasser, Abfiltriren des ausfallenden Harzes, Eindampfen und Ueberführen des syrupösen Rückstandes in das Baryumsalz wird das *p-oxyäthyltoluol-o-monosulfos. Baryum*, $[C_7H_6(OC_2H_5)SO_3]_2Ba . 3,5 H_2O$, in weifsen, glänzenden, leicht in Wasser und Alkohol in der Wärme löslichen Tafeln gewonnen. Das *Kaliumsalz*

(1) JB. f. 1881, 560. — (2) Jenfsen, JB. f. 1874, 689.

krystallisirt aus Wasser schlecht, aus Alkohol in gelblichen Tafeln. Das *Chlorid* bleibt auch bei längerem Stehen flüssig. Das *Amid*, $C_7H_6(OC_2H_5)SO_2NH_2$, bildet schlecht ausgebildete weifse, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht lösliche, bei 136° schmelzende Nadeln. Das bei der Darstellung der Oxyäthyltoluolsulfosäure durch Wasser gefällte Harz ging bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser theilweise in Lösung, unter Bildung von oxyäthyltoluolsulfos. Baryum. Hiernach hält Heffter jenes Harz für ein Condensationsproduct (Anhydrid) der Oxyäthyltoluolsulfosäure. Zersetzt man die Diazotoluolsulfinsäure statt mit Aethylalkohol mit Methylalkohol, so entsteht die nicht krystallisirende *p-Oxymethyltoluol-o-monosulfosäure*, $(CH_3O)C_7H_6(SO_3H)$, deren *Baryumsalz* leichter in Wasser löslich ist als das der Aethylverbindung. Das Salz zersetzt sich beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung unter Auftreten von starkem Kresolgeruch und noch nicht näher untersuchten Salzen wechselnder Zusammensetzung. Es löst sich in absolutem Alkohol und wird daraus durch Aether niedergeschlagen. Das aus Wasser schlecht krystallisirende *Kaliumsalz* scheidet sich aus Alkohol in sternförmig gruppirten Blättchen aus. Das *Chlorid* bildet ein dickes Oel, das *Amid* krystallisirt in an beiden Enden zugespitzten Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Ammoniakflüssigkeit lösen. Der Schmelzpunkt ist 150°. Mit Kaliumhydrat geschmolzen liefert die Säure ein nach Phenol riechendes und auch dessen Reactionen zeigendes Oel. — Beim Erhitzen der *Amidotoluolthiosulfosäure* und der *Amidotoluolsulfinsäure* mit starker Salzsäure entsteht, im ersteren Falle unter Schwefelabscheidung, das *Toluolsulfoamin*, $C_7H_7(SO_2NH_2)$, welches aus der Lösung beim Erkalten als Chlorhydrat in feinen Nadeln oder Prismen auskrystallisirt. Die mit Ammoniak ausgefällte freie Base wurde nicht krystallisirt erhalten. Sie wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen, wenig von Wasser. Der Schmelzpunkt ist 132°. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_7(SO_2NH_2) . HCl$, krystallisirt wasserfrei; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure. Dieses Salz entsteht auch beim Erhitzen von trockener Amido-

toluolsulfinsäure in einem Chlorwasserstoffstrome auf 90°. Das *schwefels. Salz* bildet schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Schwefelsäure lösliche Warzen. Das in analoger Weise wie das Chlorhydrat entstehende *Bromhydrat* des Toluolsulfoamins wird in sternförmig gruppirten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen abgeschieden. Mit Bromwasserstoffsäure gekocht liefert die Amidotoluolthiosulfosäure nicht das soeben beschriebene Bromhydrat, sondern *p-Amidotoluol-o-monosulfosäure*, $C_7H_6(NH_2, SO_3H) . H_2O$ (1). Derselbe Körper entsteht beim Stehenlassen der Lösung des Toluolsulfamins in Bromwasserstoffsäure, wahrscheinlich in Folge von Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Das *salpeters.* Toluolsulfoamin bildet feine weiſse, in Alkohol und heiſsem Wasser leicht lösliche, beim Erhitzen auf 90° sich plötzlich zersetzende Nadeln. Beim Erwärmen des Toluolsulfamins mit verdünnter Salpetersäure entsteht Amidotoluolsulfosäure. Das *essigs.* Toluolsulfamin krystallisirt in farblosen Prismen, das *pikrins.* und *chroms. Salz* lieſsen sich nicht in Krystallen gewinnen. Das *Chloroplatinat* ist ein gelber flockiger Niederschlag. Mit gelbem Schwefelammonium liefert das Toluolsulfamin wieder die Thiosulfosäure, mit Natriumamalgam die Amidotoluolsulfinsäure. Beim Erwärmen mit Bromäthyl ergiebt das Toluolsulfamin nicht ein Aethyltoluolsulfamin. Salpetrige Säure scheidet aus der alkoholischen Lösung des Sulfamins braune Flocken ab, welche sich nicht in heiſsem Wasser und Alkohol, aber unter Stickstoffentwicklung in Alkalien und Säuren theilweise lösen. Die in diesem Falle entstehenden Producte waren harzig und von dunkler Farbe; sie wurden nicht untersucht. — W. Paysan (2) untersuchte die *o-Amidotoluol-p-monothiosulfosäure*, $C_7H_6(NH_2, SO_2SH)$, deren Verhalten und Eigenschaften Er im Wesentlichen denen der vorigen Thiosäure gleich fand. Um die neue Säure zu erhalten, löst man o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid in Schwefelammonium, dampft ein, filtrirt den Schwefel ab und fällt mit Salzsäure oder Essigsäure.

(1) Vgl. Sell, JB. f. 1863, 426; Buff, JB. f. 1870, 748; Jenſsen, JB. f. 1874, 688. — (2) Ann. Chem. **221**, 360.

Die Säure krystallisirt in weifsen oder schwach gelben, vierseitigen Prismen. Kaltes Wasser löst dieselbe schwer, heifses leichter, Alkohol nicht. Beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt Abscheidung von etwas Schwefel. Die Säure zersetzt sich bei 115°, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erwärmen mit Säuren scheidet sie sofort Schwefel ab. 100 Thle. einer durch 24 stündiges Digeriren mit Wasser bei 8° dargestellten Lösung enthalten 1,25 Thle. der Säure. Die o-Amidotoluol-p-thiosulfosäure scheidet beim Abdampfen ihrer Lösung zuerst ein gelbes Harz, von anderer Zusammensetzung als sie selbst, aus. Ihre *Salze* mit den Alkalien und alkalischen Erden lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Basisch essigs. Blei fällt aus den Lösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag mit 71,4 Proc. Blei, schwefels. Kupfer ein amorphes violettes *Kupfersalz*, Silbernitrat einen weifsen, käsigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_7H_6(NH_2, SO_2SAg)$. Beim Erwärmen mit Säuren liefert die o-Amidotoluol-p-thiosulfosäure unter Schwefelabscheidung sofort *Toluolsulfoamin*. Um die *o-Amidotoluol-p-monosulfinsäure*, $C_7H_6(NH_2, SO_2H)$, zu gewinnen, behandelt man das Natriumsalz der Thiosulfosäure mit Natriumamalgam und fällt später mit Essigsäure aus. Der einmal umkrystallisirte Niederschlag stellt die reine Sulfinsäure vor. Diese bildet grofse, rechteckige, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, fast nicht in Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösliche Tafeln. Beim Erhitzen der Sulfinsäure auf 160° erfolgt Zersetzung, ohne vorheriges Schmelzen. Eine durch 24 stündige Behandlung mit Wasser von 12° bereitete Lösung enthält 0,1476 Proc. Sulfinsäure. Das *Kaliumsalz* der letzteren, $C_7H_6(NH_2)(SO_2K)$, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt aus der syrupdicken Lösung erst bei längerem Stehen unter dem Exsiccator in Nadeln. Das *Baryumsalz* (+ $2H_2O$) wird aus sehr concentrirter Lösung langsam in grofsen, durchsichtigen, rhombischen, an trockner Luft verwitternden Tafeln ausgeschieden. Das in langen weifsen Nadeln krystallisirende *Silbersalz*, $C_7H_6(NH_2, SO_2Ag)$, schwärzt sich am Licht. Das *Bleisalz* fällt weifs und amorph aus. Mit gelbem Schwefelammonium be-

handelt geht die o-Amidotoluol-p-sulfinsäure wieder in die Thiosäure, mit übermangans. Kalium in o-Amidotoluol-p-sulfosäure über. Bei einigem Kochen mit Salzsäure wird die Sulfinsäure in das isomere *Toluolsulfoamin* verwandelt. Mit Phosphorpentachlorid reagirt die Sulfinsäure erst bei 105 bis 110°, unter Bildung eines mit Aether extrahirbaren, beim Stehen an der Luft fest und in Aether unlöslich werdenden Oeles, das von Alkohol und Wasser aufgenommen wird. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich kleine Nadeln ab. Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über die auf 90° erhitzte Sulfinsäure wird Salzsäure aufgenommen und auf 1 Mol. der letzteren etwa 1 Mol. Wasser abgegeben. Das dabei entstandene Product ist noch zu untersuchen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die mit absolutem Alkohol übergossene Sulfinsäure entsteht langsam eine hellgelbe, sehr leicht zersetzliche *Diazoverbindung*. Diese stellt mikroskopische Warzen vor, die an der Luft sich rasch zersetzen, beim Erhitzen verpuffen und mit Weingeist und Wasser erwärmt Stickstoff entwickeln. Die mit Weingeist unter Kochen erhaltene Lösung läfst auf Wasserzusatz ein Harz ausfallen; das Filtrat davon hinterläfst beim Eindampfen *o-Oxyäthyltoluol-p-monosulfosäure*, $C_7H_6(OC_2H_5, SO_3H)$, als braunen, nicht krystallisirenden Syrup. Das *Baryumsalz* dieser Säure, $[C_7H_6(OC_2H_5)SO_3]_2Ba . 2H_2O$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in weifsen Nadeln, aus verdünnter in zu Warzen zusammengeballten Tafeln aus. Es löst sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Das *Kaliumsalz* ($+ x H_2O$) besteht aus weifsen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Paysan hält diese Säure für identisch mit der von Hayduck (1) beschriebenen *Aethylkresolsulfosäure*. Das durch Kochen der Amidotoluolsulfinsäure mit Salzsäure dargestellte *Toluolsulfoamin*, $C_7H_7(SO_2NH_2)$, wird durch Ammoniak als weifses Harz niedergeschlagen, das beim Kochen mit Wasser schmilzt und in geringer Menge in Lösung geht. Alkohol und Aether nehmen den Körper sehr leicht auf,

(1) JB. f. 1874, 708.

ersteres Lösungsmittel setzt ihn in sternförmig vereinigten, schwer zu reinigenden, bei 175° schmelzenden Nadeln ab. Das *salzs.* und *salpeters. Salz* krystallisiren leicht, das *bromwasserstoffs.* und *schwefels.* lösen sich schwer und wurden nicht in Krystallen gewonnen. Das salzs. Salz, $C_7H_7(SO_2NH_2).HCl$, bildet feine, zu Warzen vereinigte, leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure lösliche Nadeln, die sich bei 100° zersetzen, ohne zu schmelzen.

G. Mohr (1) stellte Derivate der *Benzylmonosulfosäure* (2) dar. Er bereitete das *Baryumsalz* derselben nach dem Verfahren von Böhler (3) durch mehrstündiges Kochen von Benzylchlorid (1 Mol.) mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligs. Natrium (1 Mol.), Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Natriumsalzes aus Weingeist und Umsetzen desselben mit Chlorbaryum in concentrirter warmer wässeriger Lösung. Nach wiederholtem Umkrystallisiren des nach einiger Zeit anschiefsenden benzylmonosulfos. Baryums wurde dasselbe nach Böhler's Vorgange in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 eingetragen, das abgeschiedene salpeters. Baryum entfernt und die Mutterlauge davon verdunsten lassen. Der zurückbleibende Syrup ergab bei längerem Stehen grofse Krystalle, welche aus wenigstens zwei isomeren *Mononitrobenzylmonosulfosäuren*, $C_6H_4(NO_2)CH_2(SO_3H)$, bestanden und etwas Dinitrosäure enthielten. Eine Trennung der beiden Mononitrosäuren, von denen die eine in überwiegender Menge vorhanden war, gelang nicht, auch nicht durch Umkrystallisiren der in verschiedenem Grade löslichen Baryumsalze. — *Mononitrobenzylmonosulfosäurechlorid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2(SO_2Cl)$, entsteht schon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Nitrosäure in der Kälte. Beim Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur hinterbleibt es als gelbes, nicht krystallisirendes Oel, welches schon beim Erhitzen auf 130° schweflige Säure entwickelt und bei 150° beginnt ein Oel

(1) Ann. Chem. **221**, 215. — (2) JB. f. 1868, 609; f. 1872, 588. — (3) JB. f. 1868, 609.

übergehen zu lassen. Steigt die Temperatur auf 170 bis 180°, so erfolgt jedesmal eine heftige Reaction unter Verkohlen der ganzen Masse. Das ölige, allmählich erstarrende Destillat stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether feine farblose, bei 71,5° schmelzende Nadeln vor. Es ist *p-Mononitrobenzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$ (1), wonach die obige, in vorwiegender Menge entstandene Nitrobenzylsulfosäure sehr wahrscheinlich ein *p-Derivat* ist. Das bei der Behandlung des Sulfochlorids mit concentrirtem Ammoniak sich bildende *p-Nitrobenzylmonosulfosäureamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2(SO_2NH_2)$, scheidet sich aus heifsem Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 204° aus. Die Mutterlauge lieferte in geringerer Menge Tafeln, vermischt mit Prismen. Eine völlige Trennung der beiden Formen gelang nicht, das Gemisch schmolz zwischen 140 und 160°. Bei der Oxydation des nitrobenzylsulfos. Kaliums mit übermangans. Kalium in der Wärme entstand vorwiegend p-, aber auch o-Nitrobenzoësäure, ein Beweis, dafs jenes Salz vorwiegend p-Nitrobenzylsulfosäure, aber auch das o-Derivat enthält. *p-Amidobenzylmonosulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)CH_2(SO_3H)$, wird durch Reduction der Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Versetzen mit Essigsäure erhalten. Beim Umkrystallisiren ergab sich, dafs nur die ersten Ausscheidungen einheitlich, nämlich farblose, mikroskopische Nadeln, die späteren aber ein Gemisch von Prismen und gelblichen Warzen waren. Nur die Prismen wurden weiter untersucht. Die Säure löst sich nicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. 100 Thle. Lösung von 11° enthalten 0,0965 Thle. der Amidosäure. Das *Kaliumsalz* (+ 2,5 H_2O ?) löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol; es läfst sich durch Alkoholzusatz zur heifsen gesättigten wässerigen Lösung bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen in Gestalt farbloser Prismen, bei Anwendung überschüssigen Alkohols in Blättchen abscheiden. Das *Baryumsalz* (+ 8 H_2O) stellt farblose, rhombische, leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösliche Prismen vor.

(1) Vgl. Beilstein und Geitner, JB. f. 1866, 590.

Das in feinen Nadeln krystallisirende *Bleisalz* löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die *Diazoverbindung*, C_6H_4=[-N=N-SO_3CH_2-], läfst sich aus der Amidosäure mit salpetriger Säure nicht gewinnen, wenn jene mit absolutem Alkohol übergossen, wohl aber wenn an dessen Stelle Wasser angewendet wird. Sobald Stickstoffentwicklung auftritt, filtrirt man ab und fällt aus dem Filtrate die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol aus. Dieselbe bildet farblose, mikroskopische Prismen, verpufft beim Erhitzen, aber nicht durch den Schlag. In Wasser löst sie sich leicht und giebt beim Erhitzen damit unter Stickstoffentwicklung *p-Oxybenzylmonosulfosäure*, $C_6H_4(OH)CH_2(SO_3H)$, die aus wässeriger, concentrirter Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in zerfliefslichen, auch in Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der freien und gebundenen Säure blauviolette, auf Zusatz von Weingeist verschwindende Färbung. Das *Kaliumsalz* (+ 0,5 H_2O) bildet harte, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht lösliche Prismen. Das *Baryumsalz* (+ 7,5 H_2O) besteht aus schönen, farblosen, an der Luft verwitternden, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslichen Prismen. — Der durch Eindampfen der Lösung der Diazoverbindung in Bromwasserstoffsäure resultirende Syrup enthält die *p-Monobrombenzylmonosulfosäure*, $C_6H_4BrCH_2(SO_3H)$, deren *Baryumsalz* (+ $1^1/_2H_2O$) farblose, tafelförmige, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Krystalle bildet. *p-Monobrombenzylmonosulfosäurechlorid* löst sich leicht in Benzol und Aether, es schmilzt bei 107°. Beim Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 360 mm Quecksilber entsteht *p-Oxyäthylbenzylmonosulfosäure*, C_6H_4=[-OC_2H_5, -CH_2SO_3H]. Wenn nach Beendigung der sehr langsam verlaufenden Zersetzung der Weingeist verjagt, der syrupöse Rückstand mit kohlens. Baryum neutralisirt und die Lösung eingeengt wird, so krystallisirt das *Baryumsalz* (+ 2 H_2O) der neuen Säure in weifsen Krusten aus, welche beim mehrmaligen Umkrystallisiren weifse Warzen liefern. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in zu Warzen gruppirten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und wird durch Alkohol

in Flocken gefällt. *p-Azobenzyldisulfosäure*, $(HSO_3)CH_2C_6H_4N=N-C_6H_4CH_2(SO_3H)$, resultirt beim Kochen der *Nitrobenzylmonosulfosäure* mit Kalilauge und Zinkstaub. Am besten stellt man sie aber durch Oxydation der *Amidobenzylmonosulfosäure* mit übermangans. Kalium in stark verdünnter wässeriger Lösung in der Kälte dar. Aus dem Filtrate scheidet sich das *Kaliumsalz* (+ 0,5 H_2O) der Azosäure in orangefarbigen, glänzenden, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslichen Blättchen aus. Das *Baryumsalz* (+ 1,5 H_2O) ist ein gelber, undeutlich krystallinischer, sehr schwer in Wasser, nicht in Alkohol löslicher Niederschlag, den verdünnte Säuren leicht lösen. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Salz in kleinen, zu Büscheln gruppirten Nadeln. Das *Silbersalz* (+ H_2O) ist desgleichen ein gelber Niederschlag. Es löst sich viel leichter in heifsem Wasser als das Baryumsalz und krystallisirt daraus in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Alkohol nimmt es nicht auf. Das *Bleisalz* ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren fast unlöslich. — Behufs Darstellung des *Chlorids* der Säure mufs das Kaliumsalz mit Phosphorchlorid erhitzt werden. Der geschmolzenen, beim Erkalten erstarrenden Masse entzieht Benzol das Chlorid, welches daraus in Blättern sich ausscheidet, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 149° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, die schlecht zu der Formel des Chlorids stimmten. — *Dinitrobenzylmonosulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2(SO_3H)$, entsteht, wie schon oben bemerkt, in geringer Menge bei der Darstellung der Mononitrosäure. Um dieselbe in gröfserer Menge zu erhalten, kocht man die Mononitrobenzylsulfosäure 4 Tage lang mit einem Gemisch aus 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52, oder man trägt die Nitrosäure oder ihr Baryumsalz in das warme Säuregemisch ein und läfst 24 Stunden stehen. Erwärmt man den nach Fortgang der Salpetersäure verbleibenden Abdampfrückstand nach dem Verdünnen durch Wasser mit kohlens. Baryum, so resultirt das in schwach gelben, in Wasser leicht löslichen Warzen krystallisirende *Baryumsalz* (+ 4 H_2O). Das sehr leicht in Wasser lösliche *Kaliumsalz* (wasserfrei) wird durch Versetzen seiner wässerigen

Lösung mit warmem Alkohol in zu Rosetten vereinigten gelben Blättchen abgeschieden. Das *Bleisalz* (+ 4 H_2O) stellt gelbe, zu Warzen vereinigte, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol lösliche Nadeln vor. *Monoamidomononitrobenzylmonosulfosäure*, $C_6H_3(NH_2, NO_2)CH_2(SO_3H)$, ergab sich bei der Behandlung der etwas Dinitrosäure enthaltenden rohen Mononitrosäure mit Schwefelammonium als Nebenproduct (siehe oben bei der Darstellung der p-Amidobenzylsulfosäure). Zur Darstellung der Amidonitrosäure wurde das essigs. Filtrat von der Ausscheidung der Amidosäure durch Abdampfen möglichst von Essigsäure befreit, mit Alkohol versetzt und das allmählich sich ausscheidende graue krystallinische Pulver der rohen Säure in das *Kaliumsalz* verwandelt. Dieses krystallisirte aus Wasser nach Alkoholzusatz in dunkelrothen Krystallen, die in unreinem Zustande an der Luft schwarz wurden. Das Salz, $C_6H_3(NH_2, NO_2)CH_2(SO_3K)$, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Die freie Säure fällt aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes auf Essigsäurezusatz in Nadeln aus, welche sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser lösen. Das *Baryumsalz* (+ 2 H_2O) wird aus concentrirter wässeriger Lösung in gelben, aneinander gelagerten Blättern, auf Zusatz von Alkohol zur heifsen wässerigen Lösung in feinen gelben, seideglänzenden Nadeln erhalten. — Durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung der reinen Dinitrosäure mit Schwefelwasserstoff, Abdampfen und Fällen mit Eisessig läfst sich die *Diamidobenzylmonosulfosäure*, $C_6H_3(NH_2)_2CH_2(SO_3H)$, als gelber krystallinischer Niederschlag gewinnen, der aus heifsem Wasser in fast farblosen, büschelförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Säuren und Alkalien lösen den Körper gleich leicht, doch ohne krystallisirende Verbindungen zu liefern. — In Schwefelammonium löste sich das Chlorid der Benzylsulfosäure (Schmelzpunkt 92°) langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Das eingedampfte und mit Baryumhydrat gekochte Filtrat lieferte beim Erkalten ein weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver und weifse Nadeln. Der Baryumgehalt der Nadeln lag in der Mitte zwischen dem des Baryum-

salzes, $[C_6H_5CH_2SO_2]_2Ba$, der Benzylsulfinsäure (1) und dem des benzylthiosulfos. Baryums, $[C_6H_5CH_2SO_2S]_2Ba$. Aus Nitrobenzylsulfochlorid bei ganz gleichem Operiren die *Amidobenzylthiosulfosäure* zu gewinnen gelang nicht, da das erhaltene Baryumsalz nicht krystallisirte. — Eine auch im Benzolkern substituirte Benzylsulfosäure liefs sich durch Erwärmen des Baryumsalzes dieser Säure mit rauchender Schwefelsäure nicht gewinnen. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlens. Baryum neutralisirte Flüssigkeit ergab beim Verdampfen einen unkrystallinischen Rückstand. Aus der wässerigen Lösung desselben fällte Alkohol einen amorphen Körper, dessen Baryumgehalt bei wiederholtem Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol sich änderte. Auch die aus diesem Baryumsalz gewonnene Kaliumverbindung krystallisirte nicht.

C. Loring Jackson und G. T. Hartshorn (2) stellten schwefelhaltige Derivate des *p-Monobrombenzyls* dar, indem Sie vom *p-Brombenzylbromid* ausgingen. — Durch Erhitzen dieses Bromids mit einer wässerigen Lösung von neutralem schwefligs. Kalium erhielten Dieselben *p-monobrombenzylmonosulfos. Kalium*, $C_6H_4BrCH_2(SO_3K)$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmale, wasserfreie, in Wasser oder Alkohol ziemlich schwer in der Kälte, viel leichter in der Hitze lösliche Blätter bildet. 100 Thle. der wässerigen, bei 18° gesättigten Lösung enthalten 6,2 Thle. des Salzes. Das aus Wasser umkrystallisirte *Bleisalz* (wasserfrei) stellt strahlig-gruppirte lange weifse Nadeln vor. 100 Thle. der bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 2,05 Thle. Salz. Um die anderen Salze zu erhalten wurde das Bleisalz in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die gewonnene freie Sulfosäure mit den kohlens. Salzen der betreffenden Basen neutralisirt. Das *Calciumsalz* (wasserfrei) krystallisirt in langen farblosen, leicht löslichen Blättern. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) scheidet sich in sternförmig gruppirten weifsen Nadeln aus. 100 Thle. concentrirte wässerige Lösung von 18° enthalten 40,5 Thle.

(1) JB. f. 1880, 916. — (2) Am. Chem. J. 5, 264.

Salz. Das aus dem Kaliumsalze durch mäfsiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Umkrystallisiren des mit Wasser ausgefällten öligen, später erstarrenden Productes aus Aether oder Ligroïn rein gewonnene *p-Monobrombenzylmonosulfosäurechlorid*, $C_6H_4BrCH_2(SO_2Cl)$, bildet kleine weifse Prismen vom Schmelzpunkt 115°. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in diesen Flüssigkeiten in der Hitze, in Benzol und Aether auch schon in der Kälte leicht. *p-Monobrombenzylsulfid*, $(C_6H_4BrCH_2)_2S$, läfst sich durch Kochen des p-Brombenzylbromids mit einer alkoholischen Lösung vom Schwefelnatrium, späteres Abdestilliren eines Theiles des Alkohols und Fällen mit Wasser gewinnen. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, anscheinend rhombischen Krystallen von aromatischem Geruche, die an der Luft braun werden. Die Verbindung schmilzt bei 58 bis 59°, ist in Wasser nicht, in Alkohol, Ligroïn und Eisessig in der Kälte schwer, dagegen in der Hitze leicht, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. *p-Monobrombenzylsulfon*, $(C_6H_4BrCH_2)_2SO_2$, entsteht durch Versetzen einer Lösung des obigen Sulfides in Eisessig mit einer Eisessiglösung der berechneten Menge Chromsäureanhydrid. Durch Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol wird der Körper in weifsen, bei 189° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln gewonnen. *p-Monobrombenzylmercaptan*, $C_6H_4BrCH_2SH$, kann durch Einwirkung von p-Brombenzylbromid auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bereitet werden. Das mit Wasser als Oel abgeschiedene, nach dem Destilliren mit Wasserdampf krystallinisch erstarrte Product von angenehmem Geruche schmolz bei 25°. Beim Liegen an der Luft geht es in das unten zu besprechende Disulfid über. Der Körper löst sich leicht in den gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln aufser Wasser und Eisessig. Beim Versetzen der in Wasser suspendirten Verbindung mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht *p-Monobrombenzylmercaptid*, $(C_6H_4BrCH_2S)_2Hg$, welches aus heifsem Alkohol als leichte,

weiſse, perlmutterglänzende Masse krystallisirt. Es zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen. Wasser löst den Körper nicht, Alkohol, Benzol und Eisessig thun dieſs in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leicht, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht. *p-Monobrombenzyldisulfid*, $(C_6H_4BrCH_2)_2S_2$, wird durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf p-Brombenzylbromid in alkoholischer Lösung, Ausfällen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol in strahlig-gruppirten, weiſsen, aromatisch riechenden, bei 87 bis 88° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, fast nicht in kaltem Eisessig, leicht dagegen in diesen beiden Flüssigkeiten in der Hitze, leicht auch in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen.

O. Jacobsen und H. Ledderboge (1) haben durch Behandeln von käuflichem *Xylidin* mit Schwefelsäure im Wesentlichen nur die vom m-Xylidin (1, 3, 4) abstammende *Amido-m-xylolmonosulfosäure* (1, 3, 4, 6) erhalten. In geringer Menge entstand eine *zweite Amidoxylolsulfosäure*, deren Baryumsalz sich schwerer löste und besser krystallisirte als das der zuerst genannten. Diese ist identisch mit der von Deumelandt (2) aus dem rohen Xylidin aus Nitroxylol vom Siedepunkt 240° gewonnenen Säure. Völlig reines m-Xylidin (1, 3, 4) giebt unter den beim rohen Producte eingehaltenen Bedingungen nur die Amidosulfosäure (1, 3, 4, 6), welche aus der Nitro-m-xylolmonosulfosäure (1, 3, 4, 6) (3) durch Reduction erhalten wird. Zur Darstellung der Sulfosäure aus käuflichem Xylidin trägt man dieses allmählich in $1^1/_2$ Vol. schwach rauchender Schwefelsäure ein, erhitzt die heiſs gewordene Flüssigkeit noch zwei Stunden auf 140 bis 150° und versetzt nach dem Erkalten mit Eiswasser oder Schnee, bis ein dünner Brei entsteht. Die so ausgefällte Amidoxylolsulfosäure wird abgepreſst, in das Baryumsalz verwandelt, dieses in heiſsem Wasser gelöst und mit schwefels. Kalium zersetzt. Das so entstehende, schön krystalli-

(1) Ber. 1883, 193. — (2) JB. f. 1866, 607. — (3) JB. f. 1880, 922.

sirende Kaliumsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus demselben wird die freie Sulfosäure als farbloses, krystallinisches Pulver gewonnen. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in flachen, rechtwinkelig abgeschnittenen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Bei 0° löst sie sich in 362,3 Thln., bei 100° in 136,3 Thln. Wasser. Sie verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher geschmolzen zu sein. Das Kaliumsalz $C_8H_8(NH_2, SO_3K) . H_2O$, bildet sehr grofse, harte, durchsichtige, rhombische Tafeln, die leicht löslich sind. Das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) krystallisirt ähnlich. Das *Barymsalz* ($+ H_2O$) bildet sehr leicht lösliche Warzen. — Durch Erhitzen des Kaliumsalzes in wässeriger Lösung mit verdünnter Lösung von übermangans. Kalium und Erkaltenlassen der goldgelben Flüssigkeit oder Verdampfen derselben wird das *neutrale Kaliumsalz* ($+ 4 H_2O$) der *Azoxyloldisulfosäure*, $[C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, SO_3H_{[4]})]_2N_2$, in gelbrothen, rhombischen oder länglich sechsseitigen Blättchen erhalten. Aus der warmen concentrirten Lösung dieses Salzes fällt ein grofser Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure einen goldgelben Niederschlag des *sauren Kaliumsalzes*, $(C_8H_8NSO_3)_2KH . 4 H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus verdünnter wässeriger Lösung in langen flachen Nadeln, löst sich sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren, in reinem Wasser aber leichter als das neutrale Salz. Die Salze dieser Azosäure mit anderen Oxyden als den Alkalien sind selbst in der Hitze sehr schwer lösliche, in der Kälte fast unlösliche gelbe Niederschläge. Das *Baryumsalz* bildet feine Nadeln, das *Strontiumsalz* rhombische, das noch schwerer lösliche *Calciumsalz* sechseckige Blättchen. Das selbst in siedendem Wasser fast unlösliche *Magnesiumsalz* krystallisirt nur undeutlich, das *Mangansalz* ist körnig krystallinisch. Das *Silbersalz* bildet lange gelbe Nadeln, das *Bleisalz* kleine Prismen, das *Kupfersalz* grünlichgelbe flimmernde Blättchen. Die *Eisensalze* sind gelbe krystallinische Fällungen. Die freie Azoxyloldisulfosäure ist in Wasser leicht, in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in weichen, gelbrothen Blättchen. Beim Erhitzen mit salzs. Zinnchlorür-

lösung geht sie wieder in die Amido-m-xylolmonosulfosäure über.

Fr. Stengel (1) gelangte in folgender Weise zu Derivaten der *Diäthylbenzoëdischwefelsäure* und zwar zunächst zum sauren Baryumsalze derselben. Er leitete zu 160 g Benzoësäure 80 g Schwefelsäureanhydriddampf. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bis die Masse homogen geworden war und dem Wiedererkalten wurde unter guter Kühlung mit etwa 4 Vol. Wasser verdünnt, die ausgeschiedene unzersetzte Benzoësäure (30 g) abfiltrirt, das braune Filtrat mit kohlens. Baryum neutralisirt und die Lösung mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirte das schwer lösliche saure Baryumsalz der Sulfobenzoësäure aus, welches sich von beigemengtem Chlorbaryum durch Behandeln mit kaltem Wasser trennen liefs. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge kohlens. Natrium und Versetzen der eingedampften Lösung des neutralen sulfobenzoës. Natriums mit der berechneten Menge Schwefelsäure, um das Natrium völlig in Form von saurem Sulfat zu haben, Verdampfen zur Trockne, mehrtägiges Behandeln mit absolutem Aethylalkohol, Abdestilliren des Alkohols aus dem Filtrate, Neutralisiren der mit etwa 2 Vol. kalten Wassers vorsichtig verdünnten Lösung mit kohlens. Baryum und Stehenlassen der vorsichtig zur Krystallisation eingedampften Flüssigkeit wurde *diäthylbenzoëdischwefels. Baryum*, $C_{11}H_{14}O_9S_2Ba . 3{,}5\,H_2O$, in farblosen, zu Drusen vereinigten, langen Nadeln erhalten. Das Salz stellt eine Verbindung gleicher Moleküle von *neutralem sulfobenzoës. Baryum* mit *neutralem Schwefelsäureäthyläther*, $C_7H_4O_2(SO_3)Ba . SO_4(C_2H_5)_2 . 3{,}5\,H_2O$, dar. Beim Erhitzen mit Wasser auf 107° wird dasselbe vollständig in schwefels. Baryum, Sulfobenzoësäure und Aethylalkohol gespalten, und zwar entsprechend der Gleichung : $C_{11}H_{14}O_9S_2Ba + 2\,H_2O = C_7H_6O_5S + BaSO_4 + 2\,C_2H_6O$. *Benzoësäure* vermochte nicht eine analoge Doppelverbindung zu bilden wie die Sulfobenzoësäure. Das Baryum-

(1) Ann. Chem. 218, 257.

salz der neuen Säure verliert beim Stehen über Schwefelsäure kein Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 31 Thle. und bei 12° 20 Thle. des Salzes. Das aus dem in Wasser gelösten Baryumsalze durch Umsetzung mit kohlens. Natrium entstehende *Natriumsalz* konnte aus dieser Lösung nicht schön krystallisirt erhalten werden, da es in Wasser überaus leicht löslich ist. Dasselbe gilt von den übrigen Salzen. Das aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit schwefels. Kupfer entstehende *Kupfersalz* (+ 2,5 H_2O) krystallisirt in kleinen krystallinischen, hellblauen Blättchen. Das durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Sättigen des Filtrates mit kohlens. Blei entstehende *Bleisalz* (+ 2,5 H_2O) krystallisirt in kleinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade erleidet es Zersetzung. — Um Derivate der *Dimethylbenzoëdischwefelsäure* zu gewinnen, versetzte Stengel 120 g saures sulfobenzoës. Baryum in wässeriger Lösung mit 115,7 g kohlens. Natrium, concentrirte das Filtrat, behandelte es mit 80 g Schwefelsäureanhydrid, dampfte zur Trockne, schüttelte den Rückstand mit 250 g absolutem Methylalkohol einige Tage, filtrirte, verjagte den Methylalkohol, verdünnte die rückständige wässerige Lösung vorsichtig mit 2 Vol. Wasser und neutralisirte mit kohlens. Baryum. Aus dem vorsichtig eingedampften Filtrate schieden sich nach eintägigem Stehen schöne farblose monokline Tafeln aus. Dieselben sind eine Doppelverbindung von *sulfobenzoës. Baryum* und neutralem *Schwefelsäuremethyläther*, $C_7H_4SO_5Ba . SO_4(CH_3)_2 . 3,5 H_2O$, oder *dimethylbenzoëdischwefels. Baryum*. Das Salz verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser, ebenso beim Erhitzen auf 90 bis 100° ohne Zersetzung. Es ist viel beständiger als die betreffende Aethylverbindung, denn es zersetzt sich erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° vollständig. Dabei entstehen schwefels. Baryum und Sulfobenzoësäure. Das Methyldoppelsalz löst sich etwas leichter als die Aethylverbindung; 100 Thle. Wasser lösen nämlich bei 21° 34,1 Thle. desselben. Das *Kupfersalz* (+ 5 H_2O) ist leicht löslich, das *Natriumsalz* (wasserfrei) noch mehr. Das *Bleisalz* zersetzt sich

sehr leicht beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade. — Zur Darstellung von Salzen der *Dipropylbenzoëdischwefelsäure* verfuhr Derselbe in ganz analoger Weise wie bei den Methylverbindungen. Es kamen in Anwendung 93 g saures sulfobenzoës. Baryum, 90 g kohlens. Natrium, 61 g Schwefelsäureanhydrid. Der überschüssige Propylalkohol wurde aus dem Oelbade unter Zuhülfenahme eines Wasserstoffstromes abdestillirt. Das erhaltene *dipropylbenzoëdischwefels. Baryum*, $C_{13}H_{18}O_9S_2Ba . 7 H_2O$, bildet sehr schöne, glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 10,8 Thle. desselben. Es zersetzt sich mit Wasser erst bei 180° vollständig. Bei 170° verliert es allmählich alles Wsser, allerdings unter partieller Zersetzung. — Aus den letzten Mutterlaugen von der Krystallisation des diäthyl- und dimethylbenzoëdischwefels. Baryums schieden sich bei weiterer Concentration körnige Krystalle der wasserfreien Baryumsalze dieser Säuren aus. Beim Umkrystallisiren des zuletzt genannten wasserfreien Salzes aus Wasser wird dasselbe wieder wasserfrei erhalten, es mufs also eine andere Constitution haben als das krystallwasserhaltige Salz.

In einer Notiz zur Geschichte der *Sulfosäuren* des *p-Cymols* (1) führt Ad. Claus (2) aus, dafs Er schon früher (3) die Vermuthung ausgesprochen habe, dafs das aus dem Producte des Sulfurirens von Camphercymol entstehende schwer lösliche Baryumsalz (4) von einem *m-Cymol* derivire, was Spica (4) erst vor Kurzem erkannt habe. Das von Diesem aus Camphercymol erhaltene *p-Cymol-β-sulfos. Baryum* hält Claus nicht für rein. — C. Paternò (5) wendet sich gegen Angriffe, die Claus in der vorstehenden Abhandlung gegen Ihn gemacht hat. — Ad. Claus (6) entgegnet darauf, C. Paternò (7) Seinerseits wiederum.

(1) Vgl. JB. f. 1882, 416. — (2) Ber. 1883, 1015. — (3) In der JB. f. 1881, 863 citirten Abhandlung. — (4) JB. f. 1882, 416. — (5) Ber. 1883, 1297. — (6) Ber. 1883, 1603. — (7) Ber. 1883, 2713.

Nach W. Kelbe (1) wird bei der Einwirkung von *Chlor* auf die *m-Isocymolmonosulfosäure* (2) die Sulfogruppe verdrängt. Zur Ausführung der Reaction leitet man in eine wässerige Lösung der Säure unter Kühlung mit Eis Chlorgas ein, bis sich ziemlich viel Chlorhydrat ausscheidet, sodann erwärmt man unter Verschlufs auf 40°. Das Chlorhydrat verschwand und nach kurzer Frist trübte sich die Flüssigkeit milchig durch Ausscheidung eines Oeles, welches beim Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden von beigemischtem Oele durch Absaugen befreit und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Die erhaltenen langen Nadeln schmolzen bei 158,5° und liefsen sich leicht sublimiren. Wegen der aufserordentlich grofsen Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen chemische Agentien konnte seither eine Analyse desselben nicht ausgeführt werden. Beim Behandeln mit Brom bei 150° lieferte die Verbindung ein dickes Oel. Dasselbe wurde in Aether gelöst, diese Lösung mit Natronlauge entsäuert, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, mit essigs. Kalium in alkoholischer Lösung gemischt, das ausgeschiedene Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Harz liefs sich nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erst bei 150° von verdünnter Salpetersäure oxydiren und löste sich dann der Hauptmenge nach in Barytwasser. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts ergab diese Lösung beim Eindampfen ein gut krystallisirendes Salz, dessen Analyse zu der Formel $[C_6Cl_4(C_3H_7)CO_2]_2Ba . 3 H_2O$ führte. Kelbe folgert aus diesem Befunde für das in Frage stehende Chlorcymol die Formel $C_6Cl_4(C_3H_7)CH_3$ eines *Tetrachlorcymols*. — Das Filtrat von diesem Producte lieferte mit Aether drei Schichten, deren obere eine ätherische Lösung von etwas Chlorcymol war. Die unterste enthielt Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und etwas Aether; die mittlere war eine concentrirte Lösung einer gechlorten Cymolsulfosäure, sie lieferte mit kohlens. Natrium ein in Blättchen krystallisirendes *Natriumsalz*, dessen Zusammensetzung für das

(1) Ber. 1883, 617. — (2) JB. f. 1880, 446; f. 1881, 355.

Salz einer *Trichlorcymolmonosulfosäure*, $C_6Cl_3(CH_3, C_3H_7)SO_3Na$, sprach. Eine wässerige Lösung des Salzes gab beim Erwärmen mit Brom auf 50 bis 70° ein Bromderivat, welches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° krystallisirte und wohl *Trichlormonobromcymol*, $C_6Cl_3Br(CH_3, C_3H_7)$, war.

J. Remsen und W. C. Day (1) haben, ebenso wie Remsen und Hall (2) früher das Sulfoamid des gewöhnlichen Cymols, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -SO_2NH_{2[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, jetzt das *β-Cymolsulfoamid*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -CH_{3[1]}]$, der Oxydation unterworfen. Zur Darstellung des Amides führten Remsen und Day in gewöhnliches Cymol zunächst Brom und dann die Sulfogruppe ein, eliminirten sodann das Brom durch Wasserstoff im status nascendi und verwandelten die so erhaltene Cymolsulfosäure in das *Sulfamid*. Um das durch directe Einwirkung von Brom auf Cymol erhaltene *Monobromcymol* $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -Br_{[2]}, -C_3H_{7[4]}]$ (3) zu sulfuriren, wurde dasselbe mit einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure (4) behandelt, bis sich Alles in Wasser klar löste. Die mit Wasser verdünnte Masse ergab mit kohlens. Calcium neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft als Hauptproduct das in langen Nadeln krystallisirende, leicht in heifsem, viel weniger in kaltem Wasser lösliche *Calciumsalz* $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Ca . 9,5 H_2O$ der *Monobromcymolmonosulfosäure*. Das *Baryumsalz* (+ 9,5 H_2O) läfst sich durch Zerlegen des vorigen Salzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren des heifsen Filtrates mit kohlens. Baryum in schönen, langen, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln gewinnen. An der Luft liegend verliert es leicht einen Theil seines Wassergehaltes. Das *Zinksalz* (+ 8 H_2O) und das *Magnesiumsalz* (+ 9,5 H_2O) krystallisiren in langen Nadeln, lösen sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser. Das *Natriumsalz* (+ 4,5 H_2O) krystallisirt in feinen, leicht in heifsem und kaltem Wasser löslichen Nadeln, ebenso das grüne

(1) Am. Chem. J. 5, 149. — (2) JB. f. 1879, 760. — (3) Vgl. Landolph, JB. f. 1872, 370. — (4) Vgl. auch Paternò und Colombo, JB. f. 1877, 861.

Nickelsalz. Das *Monobromcymolmonosulfosäureamid*, $C_{10}H_{12}Br(SO_2NH_2)$ (1), ist schwer in heifsem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in feinen, bei 197° (corr.) schmelzenden Nadeln ab. — Durch Behandeln des bromcymolsulfos. Natriums mit Natriumamalgam in kalter wässeriger Lösung, Neutralisiren mit Schwefelsäure, Auskrystallisirenlassen der Hauptmenge des schwefels. Natriums, Verdampfen zur Trockne und Erwärmen des bei 110° getrockneten Rückstandes mit 1 Thl. Phosphorpentachlorid resultirte das Chlorid der Cymolsulfosäure. Dasselbe wurde im rohen Zustande 10 bis 12 Stunden lang mit concentrirter Ammoniaklösung in Berührung gelassen, sodann das entstandene *Sulfoamid* aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe schiefst beim Erkalten der Flüssigkeit in glänzenden Blättern an. Es löst sich nicht in kaltem, sehr schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol und schmilzt bei 151° (corr.). Remsen und Day halten diesen Körper für das wahre (2) *β-Cymolmonosulfosäure-Amid*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[4]}, -SO_2NH_{2[2]}, -CH_{3[1]}]$. Beim Schmelzen der Verbindung mit Kaliumhydrat trat intensiver *Thymol*geruch auf. — Um das Sulfamid zu oxydiren kocht man 5 g desselben am besten mit 25 g Kaliumdichromat und 40 g zuvor mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflufskühler. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Wasser gefällte weifse krystallinische Säure liefs sich durch Aufnehmen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, Auskrystallisirenlassen von etwas unverändertem Amid aus dem Filtrate, Ausfällen mit Salzsäure, Ueberführen in das äufserst leicht lösliche Baryumsalz, abermaliges Auskrystallisirenlassen eines kleinen Restes Amid aus der stark eingedampften Lösung, Ausfällen der Säure, abermalige Ueberführung in das Baryumsalz und öftere Wiederholung dieser Operationen völlig rein gewinnen. Sie ist ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich, woraus sie beim Erkalten

(1) Vgl. Paternò und Canzoneri, JB. f. 1881, 568. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 863; f. 1882, 417.

in schönen, langen, bei 244° (corr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese haben die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_4SN$. Das durch Trocknen bei 150° vom Krystallwasser befreite Baryumsalz hat die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung $(C_{10}H_{12}O_4SN)_2Ba$. Remsen und Day schreiben der Säure die Constitution $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -CO_2H_{[1]}]$ einer *Sulfoamin-p-propylbenzoësäure* (α-, S. 1287) zu, wonach bei der Oxydation des β-Cymolsulfoamids die ganze Propylgruppe durch die in o-Stellung zu ihr befindliche Sulfamidogruppe geschützt worden wäre.

Auch als J. Remsen und E. H. Keiser (1) *p-Dipropylbenzolmonosulfosäureamid*, welches die Sulfamidogruppe in o-Stellung zu der einen und in m-Stellung zu der anderen Propylgruppe enthält, oxydirten, resultirte eine Sulfoamin-p-propylbenzoësäure, ein Beweis, dafs auch in diesem Falle die eine Propylgruppe durch die Sulfamidogruppe vor der Oxydation geschützt worden war. Das zur Gewinnung des *p-Dipropylbenzolsulfamids* erforderliche *p-Dipropylbenzol* stellten Dieselben nach dem Verfahren von Körner (2) aus p-Dibrombenzol (25 g) mit Propylbromid (39 g vom Siedepunkt 71°), Natrium (14,6 g) und Benzol (10 g) dar. Zuerst liefsen Sie die Einwirkung unter Kühlen mit Wasser verlaufen, später unterstützten Sie dieselbe durch Erwärmen auf 120°, nachdem noch Propylbromid (10 g) hinzugefügt und das Gefäfs mit einem Quecksilberverschlufs versehen worden war. Zur Darstellung der *p-Dipropylbenzolmonosulfosäure* (3) wurde das nach dem Rectificiren bei 224° (corr.) siedende p-Dipropylbenzol (40 bis 50 g) allmählich in rauchende Schwefelsäure (75 ccm) eingetragen und das Gemisch einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Verdünnen, Neutralisiren mit kohlens. Baryum und Eindampfen des Filtrates liefs sich das *Baryumsalz* der Säure in kleinen Nadeln gewinnen. Das daraus dargestellte *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{17}(SO_3K) . 4H_2O$, bildet grofse Tafeln. Das

(1) Am. Chem. J. 5, 161. — (2) JB. f. 1878, 393. — (3) Vgl. Körner, JB. f. 1878, 394.

aus demselben durch das Chlorid bereitete *Amid*, $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$, löst sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und schmilzt bei 103°. Es krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen, welche nach G. H. Williams dem hexagonalen System angehören. Dieselben bestehen aus verzerrten Rhomboëdern. Die Doppelbrechung ist negativ. — Die Oxydation des Amids geschah durch 8 bis 10 stündiges Kochen desselben (10 g) mit Kaliumdichromat (66 g) und verdünnter Schwefelsäure (96 g concentrirter Säure und 3 Vol. Wasser). Doch zeigte es sich, dafs dann noch ein Theil des Amids unverändert war, weshalb unter weiterem Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure so lange gekocht wurde, bis nach dem Erkalten auf der Flüssigkeit von dem Amide nichts mehr zu sehen war. Die kalt gewordene Flüssigkeit setzte kleine Krystalle einer Säure ab, die durch das Umkrystallisiren aus heifsem Wasser schöne lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 212 bis 213° (corr.) lieferten. Die Zusammensetzung derselben ist die einer *Sulfoamin-p-propylbenzoësäure*, $C_{10}H_{13}SNO_4$. Das *Baryumsalz* derselben enthält Krystallwasser, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirte nicht. Das *Calciumsalz* (+ $6H_2O$) löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Ein *saures Kupfersalz* entsteht beim Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit überschüssigem Kupferoxyd; es läfst sich durch Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation und Stehenlassen in kleinen blauen, leicht in Wasser löslichen Krystallen erhalten. Das Salz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{12}SO_4N)_2Cu \cdot C_{10}H_{13}SO_4N \cdot 2H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{12}SO_4NAg$, ist ein weifser, flockiger, am Licht schnell sich bräunender Niederschlag. Obgleich auch dieser Säure die Constitution $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[4]}, -SO_2NH_{2[2]}, -CO_2H_{[1]}]$ zukommt, so ist sie doch von der aus β-Cymolsulfamid (siehe die vorige Abhandlung) erhaltenen Sulfamin-p-propylbenzoësäure verschieden. Diese nennen Remsen und Keiser β-, jene α-*Sulfoamin-p-propylbenzoësäure*. — Dafs es in der That die Sulfamidogruppe war, welche das eine Propyl im p-Dipropylbenzolsulfoamid vor Oxydation geschützt hatte, ergab sich daraus, dafs p-Dipropylbenzol (5 g) beim Kochen mit Kaliumdichromat

(33 g) und Schwefelsäure (48 g, mit 3 Vol. Wasser verdünnt) Terephtalsäure lieferte. — Durch Verdampfen des Filtrates von der Oxydation des p-Dipropylbenzolsulfamids zu α-Sulfamin-p-propylbenzoësäure und Umkrystallisiren der nach einiger Zeit in geringer Menge sich ausscheidenden kleinen weifsen Krystalle aus salzsäurehaltigem Wasser liefs sich *saures sulfoterephtals. Kalium* (1), $C_6H_3\equiv[=(CO_2H)_2, -SO_3K] . x H_2O$, in Nadeln erhalten.

K. Haushofer (2) bestimmte die Krystallformen der verschiedenen Modificationen der *Chinaldinmonosulfosäure*, $C_{10}H_8N(SO_3H)$ (3). Die schwer lösliche Säure krystallisirt monosymmetrisch, a : b : c = 0,8861 : 1 : 0,5800; β = 87°22'. Die Krystalle sind blafsgelblich, stark glänzend, nach der Verticalaxe prismatisch ausgebildet. Es zeigen sich die Flächen ∞P∞ (010), ∞P∞ (100), — P(111), P(11̄1) und ∞P5/2 (250), worunter die ersteren beiden stets der Länge nach geknickt sind. Die Spaltbarkeit ist deutlich parallel — P(111). Winkelmessungen ergaben folgende Werthe : (100) : (111) = 58°45', (111) : (1̄11) = 50°48' (klinodiagonale Polkante) und (1̄11) : (111) = 58°53' (orthodiagonale Polkante). — Eine zweite, leicht lösliche Modification krystallisirt asymmetrisch. Die langen flachen Prismen werden gebildet von den drei Flächenpaaren : ∞P̄∞ (100), ∞P̆∞ (010) und 0P(001), zu denen sich bisweilen noch das Hemiprisma ∞P'(110) gesellt. Die dritte der genannten Flächen ist fein parallel der Kante (010) : (001) gestreift, daher seideglänzend, während die übrigen Flächen glatt sind. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach ∞P̄∞ (100). Die Winkelmessungen ergaben die Werthe : (100) : (010) = 95°05', (100) : (001) = 80°08', (010) : (001) = 79°15' und (010) : (110) = 50°58'. — Die dritte, ebenfalls leicht lösliche Modification der Chinaldinmonosulfosäure krystallisirt wieder monosymmetrisch und zwar ist a : b : c = 0,7481 : 1 : 1,5901, β = 68°02'. Die Krystalle sind klein und bestehen aus den Combinationsflächen : 0P(001), ∞P(110), ∞P∞ (100), P2(122̄) und 1/2P∞ (102̄). Die Spaltbarkeit ist

(1) JB. f. 1879, 761. — (2) Zeitschr. Kryst. 9, 393. — (3) Chinaldin siehe JB. f. 1882, 1092.

sehr vollkommen nach ∞P∞(100), deutlich nach 0P(001). Die gemessenen Winkel sind: (001):(110) = 72°06′, (110):(1$\bar{1}$0) = 69°30′ (vordere Prismenkante) und (12$\bar{2}$):(1$\bar{2}\bar{2}$) = 103°52′ (klinodiagonale Polkante).

Bei der Verarbeitung des *Harns* von Hunden, welchen *Phenetol* beigebracht worden war, auf *Chinäthonsäure* (1) beobachtete A. Kossel (2) das Auftreten eines schön krystallisirenden, schwer löslichen Baryumsalzes, zu dessen Darstellung sich folgendes Verfahren als das geeignetste erwies. Der frische Harn wurde mit überschüssigem Barytwasser gefällt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure zum Syrup verdampft, die nach mehrtägigem Stehen erhaltenen Krystalle abgesaugt, abgepreſst und wiederholt aus heiſsem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltene weiſse Substanz zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Abscheidung von schwefels. Baryum. Dabei fällt die ganze Menge der Schwefelsäure und des Baryums aus, es tritt intensiver Phenolgeruch auf und es scheidet sich ein sublimirbarer blauer Farbstoff (Indigo?) ab. Setzt man das Kochen mit Salzsäure fort, so verschwindet die blaue Farbe und die braun gewordene Flüssigkeit reducirt alkalische Kupferlösung. Aus dem Baryumsalze die freie Säure oder andere Salze derselben darzustellen gelang nicht. Die Analysen des bei 110° getrockneten, noch etwas stickstoffhaltigen Baryumsalzes stimmten zu der Formel $C_{20}H_{24}O_{14}SBa$. Um das Salz weiter zu reinigen führte Kossel es durch Zersetzung mit schwefels. Kalium in das Kaliumsalz über, dampfte das Filtrat ein und versetzte es mit Alkohol. Nach dem Abfiltriren von auskrystallisirtem chinäthons. Kalium wurde die Mutterlauge mit neutralem essigs. Blei gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und mit kohlens. Baryum auf ein geringes Volumen eingedampft. Die aus dem beim Erkalten erhaltenen Gemische von kohlens. Baryum und Krystallen durch Behandeln mit heiſsem Wasser sich ergebende Lösung lieſs ein stickstofffreies Baryumsalz von der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{14}SBa$

(1) JB. f. 1880, 1109. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 292.

liches Product. Das letztere hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{10}H_5(NO_2, SO_2NH_2, SO_3NH_4)$. Das schwer lösliche Product ist das *Amid* der Mononitronaphtalin-α-disulfosäure, $C_{10}H_5[NO_2, (SO_2NH_2)_2]$. Es bildet abgeplattete, kaum gefärbte bei 285° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

J. Lewinstein (1) gelangte in folgender Weise zu einer *β-Naphtoltrisulfosäure.* 1 Thl. β-Naphtol wurde mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei 70 bis 80° sulfurirt, sodann mit weiteren 2 Thln. Schwefelsäure versetzt, die Temperatur auf 120° erhöht und längere Zeit so erhalten, schliefslich rauchende Schwefelsäure (2 Thle. mit 40 Proc. Anhydrid) hinzugefügt und längere Zeit auf 150° erhitzt. Durch Neutralisiren mit kohlens. Baryum läfst sich das Baryumsalz der Trisulfosäure in befriedigender Ausbeute darstellen. Dieselbe liefert mit *Diazoxylol* keine Farbstoffe, mit analogen Diazoverbindungen dagegen sehr schöne. — Um die *β-Naphtoltrisulfosäure* für technische Zwecke darzustellen, erhitzt L. Limpach (2) das Gemenge von β-Naphtol und Schwefelsäure so lange, bis eine Probe mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Es entsteht dabei nur eine einzige Trisulfosäure.

L. Landshoff (3) hat durch Erhitzen von *β-naphtolmono- und -polysulfos. Salzen* mit Ammoniakentwicklern die entsprechenden *β-Naphtylaminsulfosäuren* dargestellt. Die Reaction geht unter Anwendung von Aetzkalk oder Soda und Salmiak und bei Zusatz von etwas Wasser bei circa 230 bis 250° glatt und ohne Bildung von Nebenproducten von Statten. Die Umwandlung ist nur von der Temperatur, nicht aber vom Druck abhängig, die Anwendung von Druckgefäfsen kann daher umgangen werden. Die Versuche wurden in einem von G. Tobias angegebenen Apparate ausgeführt, das Ammoniakgas aus einer damit gesättigten Chlorcalciumlösung entwickelt. Durch zwölfstündiges Ueberleiten eines langsamen Stromes feuchten oder getrockneten Ammoniakgases über die auf 200 bis 250° er-

(1) Ber. 1883, 462. — (2) Ber. 1883, 726. — (3) Ber. 1883, 1931.

hitzten Alkalisalze der *β-Naphtolmono-*, *-di-* und *-trisulfosäure* ließen sich die Alkalisalze der entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren erhalten. Die Monosulfosäure erfordert stärkeres Erhitzen als die Polysulfosäuren; diese spalten bei zu starkem Erhitzen leicht β-Naphtylamin ab. Die β-naphtylaminsulfos. Salze liefern nach dem Diazotiren beim Combiniren mit Aminen oder *Phenolen* der Benzolreihe gelbe, orange oder braune, der *α-Naphtol*reihe rothe bis blauviolette, der *β-Naphtol*reihe gelborange bis rothorange *Farbstoffe*.

Nach C. Liebermann (1) stimmen die Analysen der von Claus und Engelsing (2) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *α-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure* bei höherer Temperatur erhaltenen violettblauen Verbindung ebensogut zu der Formel $C_{14}H_4O_2[NH_2, SO_3H, (OH)_2]$ einer *Dioxymonoamidoanthrachinonmonosulfosäure*, als zu den von Claus und Engelsing aufgestellten Formeln eines Anhydrides oder Aethers der Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure. Liebermann vermuthet nun, daſs bei obiger Reaction thatsächlich jenes Amidoderivat entsteht. Die von Jenen angegebenen Daten stehen dieser Ansicht nicht entgegen.

Ad. Claus und H. Engelsing (3) theilten jedoch mit, daſs das von Ihnen früher (4) als Anhydrid oder *Aether* einer *Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure* aufgefaſste blauviolette Product der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf *α-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure* nicht eine Dioxynitro-, sondern eine Dioxyamidoverbindung ist. Indessen ist dasselbe nicht, wie Liebermann (5) annimmt, Dioxymonoamidoanthrachinonmonosulfosäure, sondern ein ätherificirtes Derivat aus 2 Mol. dieser Säure, bei welchem die Aetherbildung zwischen zwei Hydroxylgruppen erfolgt ist. Die Verbindung bekommt dem entsprechend den Namen *Aetheroxyamidoanthrachinonmonosulfosäure*, $[C_{14}H_4O_2(NH_2, SO_3H, OH)]_2O$. Die tief dunkelviolette Lösung dieser Substanz in Wasser bleibt beim

(1) Ber. 1883, 55. — (2) JB. f. 1882, 1026. — (3) Ber. 1883, 902. — (4) JB. f. 1882, 1026. — (5) Siehe oben.

auskrystallisiren. Die Menge desselben war sehr gering, dafür wurde aber eine beträchtliche Menge chinäthons. Baryum gewonnen. Diefs erklärt sich daraus, dafs das aus dem schwer löslichen Baryumsalz dargestellte Kaliumsalz durch Alkohol fast völlig in chinäthons. Kalium und in das Kaliumsalz gepaarter Schwefelsäure zerlegt wird, wovon das erstere in Alkohol schwer, das letztere leicht löslich ist. Aus den beiden Componenten liefs sich unter Zusatz von Chlorbaryum das ursprüngliche Baryumsalz wieder herstellen. Die oben angegebenen empirischen Formeln können aufgelöst werden in $C_{14}H_{17}O_9BaC_6H_5SO_4 . H_2O$ und $C_{14}H_{17}O_9BaC_7H_7SO_4 . H_2O$, wonach Verbindungen von *phenol-* resp. *kresolsulfos. Baryum* mit *chinäthons. Baryum* vorgelegen hätten. Phenolsulfos. Kalium fällt aus neutraler wässeriger Lösung in Gegenwart von Chlorbaryum die Chinäthonsäure gröfstentheils aus. Der aus Wasser umkrystallisirte und bei 110° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_{14}SBa$. Ein ähnliches Doppelsalz lieferten chinäthons. und kresolschwefels. Baryum.

K. E. Arnell (1) erhielt beim Sulfuriren des *α-Monochlornaphtalins* als Hauptproduct eine bei 95° schmelzende *α-monochlornaphtylschweflige Säure* in grofsen Krystallen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid giebt dieselbe *β-Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 68°. Jene Säure enthält demzu Folge beide Substituenten in einem und demselben Benzolrest und zwar beide den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen benachbart.

U. K. Dutt (2) gelangte auf folgendem Wege zu einer *α-Naphtonitrilmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(CN)SO_3H$. Durch Eintropfenlassen von Chlorsulfonsäure, SO_3HCl (1 Mol.), in eine concentrirte Schwefelkohlenstofflösung von Naphtalin (1 Mol.), Verdampfen des Lösungsmittels, Umwandlung der erhaltenen glänzenden blätterigen Krystalle von Naphtalinmonosulfosäure in das Kaliumsalz und Erhitzen des letzteren mit trockenem Ferrocyankalium ergab sich ein *öliges*, gelbes, erstarrendes Destillat.

(1) Bull. soc. chim. [2] 39, 62 (Corresp.). — (2) Ber. 1883, 1250.

Beim Krystallisiren des Körpers aus „dünnem Petroleum“ (!) (1) resultirte das *α-Naphtonitril*, $C_{10}H_7(CN)$, in gelblichen, nadelförmigen, bei 36° schmelzenden Krystallen. Diese Verbindung (25 g) wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, Chlorsulfonsäure (20 g) hinzugefügt, der Schwefelkohlenstoff verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt, das Filtrat mit Baryumhydrat neutralisirt, nach dem Abfiltriren des entstandenen glänzenden röthlichen Niederschlages mit Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und concentrirt. Es liefs sich derart das *Baryumsalz* (wasserfrei) einer α-Naphtonitrilmonosulfosäure in dünnen Krystalltafeln erhalten.

J. E. Alén (2) hat *Nitroderivate* der *Naphtyldisulfosäuren (Naphtalindisulfosäuren)* untersucht. Durch Behandeln des *Chlorides* der *α-Naphtalindisulfosäure* bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpeterschwefelsäuregemisch werden zwei durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol von einander trennbare Producte erhalten. Das leichter lösliche ist ein Mono-, das andere ein Dinitroderivat. *Mononitronaphtalin-α-disulfosäurechlorid,* $C_{10}H_5[NO_2, (SO_2Cl)_2]$, krystallisirt aus Benzol in grofsen gelblichen Tafeln, welche ihren Gehalt an Krystallbenzol unter Trübwerden verlieren. Aus Essigsäure krystallisirt die Verbindung in kleinen gelben, bei 140 bis 141° schmelzenden Nadeln. *Dinitronaphtalin-α-disulfosäurechlorid,* $C_{10}H_4[(NO_2)_2, (SO_2Cl)_2]$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 218,5 bis 219,5°. — Das *Chlorid* der *β-Naphtalindisulfosäure* liefert mit Salpeterschwefelsäure ein in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 185 bis 187° krystallisirendes *Mononitronaphtalindisulfosäurechlorid.* — Wird das Mononitronaphtalin-α-disulfosäurechlorid mit Wasser auf 150° erhitzt, so entsteht eine sehr leicht lösliche, in biegsamen Nadeln krystallisirende *Mononitronaphtalin-α-disulfosäure.* Von ihren Salzen ist das *Ammonium-, Calcium-* und *Bleisalz* sehr leicht, das *Baryumsalz* viel weniger leicht löslich. Wird das Chlorid mit wässerigem Ammoniak behandelt, so entsteht ein schwer und ein ziemlich leicht lös-

(1) Petroleumäther (?). — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 63.

Erwärmen mit Mineralsäuren unverändert, beim Kochen mit Alkalien geht dagegen ihre Farbe in Blau und bei nachfolgendem Ansäuern sofort in Roth über. Die blaue Lösung enthält wahrscheinlich basische und die rothe neutrale Salze der jetzt entstandenen Dioxyamidoanthrachinonmonosulfosäure oder die freie Säure selbst. — Bei Versuchen, das von Claus und Engelsing (1) als *sauren Schwefelsäureäther der Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure* angesprochene rothe Hauptproduct der Einwirkung von viel Schwefelsäure (25 bis 30 Thle.) auf α-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure zu isoliren, ergaben sich Gemische des *sauren Schwefelsäureäthers* der *Dioxymonoamidoanthrachinonmonosulfosäure* und dieser Säure selbst, nach wechselnden Verhältnissen. Das Product wurde aus dem Rohproduct der Einwirkung durch Alkohol extrahirt, durch Verdampfen des Alkohols, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit einem Gemische aus 3 bis 4 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Aether und Trocknen des ungelösten Körpers gereinigt. Die braunrothe pulverige Masse löst sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe. Die mit kohlens. Baryum neutralisirte Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen fortwährend schwefels. Baryum aus und bei wiederholtem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Eindampfen hinterbleibt eine rothe Lösung von Dioxymonoamidoanthrachinonmonosulfosäure und ihrem Baryumsalze. Die frühere Angabe, dafs beide Aether (obwohl der blauviolette als der rothe Körper) beim Kochen mit Alkalien *Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure* liefern, ist dahin zu berichtigen, dafs dabei nicht jene Säure, sondern *Dioxymonoamidoanthrachinonmonosulfosäure*, $C_{14}H_4O_2[NH_2, SO_3H, (OH)_2]$, entsteht. Für diese gelten daher auch die a. a. O. für jene Säure gemachten Angaben. Dieselbe zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei über 300°, löst sich nicht in Aether, Benzol u. s. w. Auch Reductionsmittel, schmelzendes Aetzkali, Salpetersäure und salpetrige Säure liefsen Claus und Engelsing auf die Dioxy-

(1) JB. f. 1882, 1026.

amidoanthrachinonsulfosäure einwirken, doch sind die Producte noch nicht näher untersucht worden.

Ad. Claus und E. Schneider (1) haben die *Anthrachinon-α-disulfosäure* nitrirt. Zu dem Zwecke wurde das Bleisalz derselben mit 6 bis 8 Thln. einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure gekocht, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen, sodann mit Wasser verdünnt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich die *Mononitroanthrachinon-α-disulfosäure*, $C_{14}H_5O_2(NO_2)(SO_3H)_2$, als eine gelbe compacte Krystallmasse aus. Aus Weingeist oder Eisessig krystallisirt sie in langen Prismen. In Wasser löst sie sich leicht, in Aether, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. nicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 181 bis 182°. Beim Behandeln mit Reductionsmitteln und beim Kochen mit Alkalien liefert sie schöne rothe Färbungen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Säure ähnliche Farbstoffe wie die nitrirten Monosulfosäuren. Auch *Anthrachinon-α-disulfosäurechlorid* ergiebt beim Nitriren die obige Mononitrodisulfosäure. Dabei müssen ebenfalls die rauchenden Säuren angewendet werden. In Eisessiglösung bewirkt rauchende Salpetersäure selbst bei langem Kochen keine Nitrirung der Sulfosäure. Bei der Behandlung von anthrachinon-α-disulfos. Blei in wässeriger Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff wird eine intensiv grüne Lösung erhalten, deren Farbe bei Luftzutritt verschwindet. Durch Eindampfen unter Luftabschlufs giebt dieselbe eine dunkel-, fast schwarzgrüne Masse, durch Zusatz von Aetzkali eine tief dunkelrothe, beim Schütteln mit Luft farblos werdende Flüssigkeit. Eine wässerige Lösung von anthrachinondisulfos. Natrium wird durch Schwefelwasserstoff anscheinend nicht verändert, setzt man aber nachher Aetzkali hinzu, so nimmt sie eine dunkelrothe Farbe an. Andere Reductionsmittel wirken ebenso wie Schwefelwasserstoff. Claus und Schneider schreiben diese Reactionen der Bildung von *Anthrahydrochinon-α-disulfosäure* resp. von deren Salzen zu.

(1) Ber. 1883, 907.

Nach C. Liebermann (1) läfst sich in concentrirter Schwefelsäure gelöstes *Anthrachinon* weit schwerer, als man seither annahm, in *Dinitroanthrachinon* überführen. Schwächere Salpetersäure erzeugt grofsentheils nur *Mononitroanthrachinon*, beispielsweise wenn 1 Thl. Anthrachinon in 6 Thln. Schwefelsäure gelöst und mit 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,22 etwa 1 Stunde lang auf 100° erwärmt wird. Auch nach 2 bis 3stündigem Erhitzen auf 150° ist noch ziemlich viel Mononitroanthrachinon vorhanden. Die aus solchem Material von Liebermann und Hagen (2) durch concentrirte Schwefelsäure erzeugten Farbstoffe können daher theilweise von Mononitroanthrachinon abstammen. Auch mit einem genau nach Böttger und Petersen's (3) Vorschrift dargestellten Rohdinitroanthrachinon erhielt Lifschütz zu Folge Liebermann's Angabe die früher von Diesem und Hagen (a. a. O.) beobachteten Erscheinungen.

Organometallverbindungen.

Nach H. Gal (4) liefert *Zinkäthyl* wie mit trockenem *Ammoniak* die Verbindung $(NH_2)_2Zn$ (5), mit *Monoäthylamin* unter gleichen Umständen $(NHC_2H_5)_2Zn$ und mit *Toluidin* $(NHC_7H_7)_2Zn$, in allen Fällen unter Entweichen von Aethangas. Während die Reaction bei den *secundären* und *primären Basen* zweckmäfsig durch Anwendung eines Verdünnungsmittels gemäfsigt wird, tritt dieselbe mit *tertiären* Basen, wie *Triäthylamin, Dimethylanilin* und *Methyldiphenylamin*, auch ohne Verdünnung nicht ein. Das letztere Verhalten zeigt auch das *Triäthylphosphin*. Dieses Verhalten der Amine gegen Zinkäthyl

(1) Ber. 1883, 54. — (2) JB. f. 1882, 791. — (3) JB. f. 1871, 544. — (4) Bull. soc. chim. [2] **39**, 582; Compt. rend. **96**, 578. — (5) Vgl. Frankland, JB. f. 1857, 418.

will Gal zur Feststellung ihrer primären, secundären oder tertiären Natur benutzen. Zeigt ein *Amin* beim Versetzen mit einer ätherischen Zinkäthyllösung eine Reaction mit Gasentwicklung, so ist es primär oder secundär. Dasselbe gilt für die *Phosphine*. Erfolgt keine sichtbare Einwirkung, so ist damit die tertiäre Natur der Base noch nicht mit Bestimmtheit erwiesen. Derselbe fand, dafs das Zinkäthyl mit *Nicotin*, *Chinolin* nicht reagirt, wohl aber mit den meisten sauerstoffhaltigen, natürlich vorkommenden *Alkaloïden*. Die dabei entstehenden Organometallverbindungen verändern sich langsam an der Luft und werden durch Wasser rasch in das ursprüngliche Alkaloïd und Zinkoxyd zersetzt. Salzsäure und Schwefelsäure bilden mit diesen Verbindungen gut krystallisirende Salze.

Kutscheroff (1) untersuchte die Einwirkung der *Acetylenkohlenwasserstoffe*, insbesondere des *Allylens*, auf *Quecksilberoxydsalze*. Die durch Schütteln der wässerigen Lösungen der Quecksilberoxydsalze mit Allylen erhaltenen weifsen, bisweilen krystallinischen Niederschläge haben die Zusammensetzung : $m HgX_2 . n HgO . p (C_3H_4HgO)$. Die Coëfficienten m, n und p in dieser allgemeinen Formel variiren für die verschiedenen Quecksilberoxydsalze; für *Quecksilberchlorid* ist $m = 3$, $n = 1$, $p = 2$, für *essigs. Quecksilberoxyd* $m = n = 1$, $p = 2$, für *schwefels. Quecksilberoxyd* $m = 1$, $n = 2$, $p = 3$. Die Vereinigung der Salze mit dem Allylen erfolgt mit verschiedener Leichtigkeit. *Quecksilberjodid*, selbst in einer Jodkaliumlösung gelöst, reagirt nicht mit Allylen, und *Quecksilberbromid* nur langsam. Die Niederschläge lösen sich in Wasser nicht, in Salzsäure, Essigsäure u. s. w. dagegen unter Acetonbildung. Derselbe sieht diese Körper als Verbindungen der basischen Quecksilberoxydsalze mit Aceton an, welches an Stelle zweier Atome Wasserstoff ein Atom Quecksilber enthält. Die Verbindung des *Quecksilberoxyds* mit Allylen ergiebt mit Säuren gleichfalls Aceton. Durch Einwirkung von Allylen auf eine Jodquecksilber-Jodkaliumlösung in Gegenwart von Aetzkali wird

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 595 (Corresp.).

ein krystallinischer Körper erhalten, der sich in Säuren unter Entwicklung von Allylen löst und den Kutscheroff für das wahre Analogon der Verbindungen von Allylen mit Silber und Kupfer ansieht. Auf Grund der vorstehenden Thatsachen nimmt Derselbe an, daſs die Hydration der Acetylenkohlenwasserstoffe unter dem Einflusse von Quecksilbersalzen (1) in zwei Phasen verläuft. Zuerst entsteht die Verbindung eines basischen Quecksilbersalzes mit der Gruppe $C_nH_{2n-2}HgO$, welche sodann durch die anfangs frei gewordene Säure unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in neutrales Quecksilbersalz und ein Keton zerlegt wird.

Fr. Landolf (2) studirte die bei der Zersetzung von *α-Fluorboraceton* (3) mit Wasser entstehenden Producte. Beim Eintröpfeln des bei 120° siedenden und bei —15° nicht erstarrenden Körpers in Wasser wird er sofort zersetzt, unter Ausscheidung von Borsäure und Bildung von gasförmigen und flüssigen Producten, die in Wasser leicht löslich sind und einen angenehmen, an gewisse Fruchtäther erinnernden Geruch zeigen. Durch Rectification lieſsen sich folgende zwei Producte isoliren. *Acetonmonofluorhydrat*, $C_3H_6O . HFl$, siedet bei 55°, riecht sehr angenehm ätherisch, löst sich leicht in Wasser und brennt mit kaum sichtbarer, schwach bläulicher Flamme. Die Dampfdichte wurde zu 2,53 statt 2,69 gefunden. *Acetondifluorhydrat*, $C_3H_6O . 2 HFl$, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, riecht stark ätherisch und löst sich leicht in Wasser. Es brennt ebenfalls mit schwach blaugefärbter Flamme, die nur in einem halbdunklen Raume sichtbar ist. Der Siedepunkt des in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis verflüssigten Körpers liegt 15 bis 12° unter Null. Da sich als Dampfdichte 1,72 statt der berechneten 3,18 ergab, so dissociirt die Verbindung leicht und vollständig. Landolf betrachtet die Substanz nicht als ein Additionsproduct, sondern Er nimmt in derselben den *Kohlenstoff* sechswerthig an. — Die *Fluor*bestimmungen wurden durch

(1) JB. f. 1882, 898. — (2) Compt. rend. **96**, 580. — (3) JB. f. 1878, 320.

Erhitzen mit Natronkalk in einem Silberrohre, späteres Lösen des Röhreninhaltes in verdünnter Salzsäure, Neutralisiren mit Ammoniak und Wägen des ausgefallenen Fluorcalciums ausgeführt. — Auch die physiologische *Wirkung* der Dämpfe der untersuchten Fluorverbindungen beim Einathmen hat Landolf beschrieben.

E. Paternò und V. Oliveri (1) halten das von Schmitt und Gehren (2) als festen, bei 40° schmelzenden und bei 180 bis 183° siedenden Körper beschriebene *Fluorbenzol*, welches Diese durch Destillation von *fluorbenzoës. Calcium* mit Aetzkalk gewannen und von welchem eine Fluorbestimmung nicht vorliegt, für *Phenol*. Die für die Dampfdichte, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt angegebenen Werthe stimmen so gut zum Phenol als zum Fluorbenzol. Zum wahren Fluorbenzol gelangten Paternò und Oliveri durch Erhitzen von *fluorbenzolsulfos. Kalium* (3) mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren. Gleichzeitig entstand Phenol. Das Fluorbenzol ist eine benzolähnlich riechende, bei 85 bis 86° siedende und bei —20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Ein Fluorgehalt wurde nachgewiesen. In analoger Weise liefs sich ein *Fluortoluol* aus dem aus p-Toluidin dargestellten *fluortoluolsulfos. Kalium* gewinnen. Das Fluortoluol ist eine ausgesprochen nach bittern Mandeln riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit. Zur Darstellung der als Ausgangsmaterial für seine Herstellung dienenden *Fluortoluolsulfosäure* diazotirt man die Amidotoluolsulfosäure (4) aus p-Toluidin und zersetzt das Product mit concentrirter Flufssäure.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Martini und A. Weber (5) lassen sich *Kieselsäureäther* der *Phenole* leicht durch Erhitzen von *Siliciumtetrachlorid* mit überschüssigen Phenolen gewinnen. Sie stellten seither *Kieselsäure-Phenyläther*, $Si(OC_6H_5)_4$, und *Kieselsäure-p-Kresyläther*, $Si(OC_7H_7)_4$, dar,

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 533. — (2) JB. f. 1870, 518. — (3) Vgl. Lenz, JB. f. 1877, 825; f. 1879, 744. — (4) Vgl. v. Pechmann, JB. f. 1874, 694. — (5) Ber. 1883, 1252.

welche beide in hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Der erstere ist ein farbloser, nur langsam krystallinisch erstarrender Syrup, der p-Kresyläther dagegen sofort fest und in schönen Krystallen zu erhalten.

Organische Phosphor-(Arsen- und Antimon-)verbindungen.

E. Noack (1) hat eine von A. Hölzer begonnene Arbeit über *Phosphorigsäure-Phenyläther* weitergeführt. Beim Zusammenbringen von etwas mehr als 1 Mol. Phosphortrichlorid (145 g) mit 1 Mol. wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzten, ganz wasserfreien Phenols (94 g) entwich reichlich Salzsäure. Als die Reaction aufhörte, wurde bis auf 140° erhitzt, die Salzsäure durch trockene Kohlensäure ausgetrieben und die erhaltene farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Es ergaben sich dabei neben ziemlich viel Phosphortrichlorid (Siedepunkt 75 bis 76°) im Wesentlichen eine bei 200 bis 220° und eine bei 295° unter 731 mm B. destillirende Flüssigkeit; bei 310° erfolgte plötzlich lebhaftes Sieden unter raschem Steigen des Thermometers über 360° hinaus. Die farblosen, stark das Licht brechenden Destillate entwickelten an der Luft Salzsäure, enthielten kleine Krystalle von phosphoriger Säure und schieden rothen Phosphor ab. Die bei 200 bis 220° siedende Fraction ergab bei wiederholter Fractionirung eine bei 216° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung destillirende Flüssigkeit, das *Monophenylphosphorigsäurechlorid*, $P(OC_6H_5)Cl_2$. Dasselbe ist farblos, stark lichtbrechend, raucht an der Luft und besitzt bei 18° das spec. Gewicht 1,348. Mit Wasser zersetzt es sich sehr heftig unter Auftreten starker Salzsäurenebel. — Bei der Fractionirung der bei 295° siedenden Antheile des Reactionsproductes von 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphortrichlorid im luftverdünnten Raum (bei einem Druck von 221 mm Quecksilber) ging mehr

(1) Ann. Chem. **218**, 85.

als die Hälfte ihrer Menge unter stetiger Temperatursteigerung bis 260° über, sodann erfolgte ziemlich constantes Sieden eines Theiles von 265 bis 270°. Letztere Substanz war *Diphenylphosphorigsäurechlorid*, $P(OC_6H_5)_2Cl$, eine farblose, an der Luft rauchende und durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,221 auf Wasser von 18° bezogen. Diese beiden Chloride liefern bei der Zersetzung mit Wasser nicht *mono-* resp. *diphenylphosphorige Säure*, sondern *phosphorige Säure*. Letztere krystallisirt bei Anwendung von wenig Wasser zusammen mit dem gleichzeitig entstandenen *Phenol* aus. Die so erhaltenen Krystalle zerfliefsen schnell an feuchter Luft und werden durch Chloroform in phosphorige Säure und in Lösung gehendes Phenol zerlegt. Dieselben enthalten die beiden Gemengtheile in wechselndem Verhältnisse. Solche Molekularadditionsproducte liefsen sich auch direct durch Zusammenschmelzen von phosphoriger Säure (1 Mol.) und Phenol (1 und 2 Mol.) und Erkaltenlassen in schönen, sehr charakteristischen Krystallen bereiten, welche an trockener Luft beständig, an feuchter leicht zerfliefslich waren. — Die über 360° siedenden Antheile des Reactionsproductes aus gleichen Molekülen Phosphortrichlorid und Phenol enthalten den *neutralen Phosphorigsäure-Phenyläther (Triphenylphosphorigsäureäther)*, $P(OC_6H_5)_3$, dessen Auftreten Noack auf die Zersetzung eines Theiles des ursprünglich entstandenen Monophenylphosphorigsäurechlorids durch die Hitze in Phosphortrichlorid, Diphenylphosphorigsäurechlorid und jenen neutralen Aether zurückführt. Zur Darstellung des neutralen Phosphorigsäure-Phenyläthers läfst man etwas über 3 Mol. Phenol mit 1 Mol. Phosphortrichlorid reagiren. Nach Aufhören der freiwilligen Einwirkung wird zwei Stunden lang auf 230° erhitzt, sodann bei 250° durch einen Kohlensäurestrom die entstandene Salzsäure nebst dem überschüssigen Phenol ausgetrieben. Der als Rückstand verbleibende rohe Triphenylphosphorigsäureäther lieferte bei der Destillation unter einem auf 200 mm Quecksilber verminderten Druck zuerst bei 330° einige Tropfen, welche nach Salzsäure und Phenol rochen, sodann stieg der Siedepunkt constant bis über die Thermometergrenze hinaus, während eine

farblose Flüssigkeit überging und der Inhalt des Destillirkölbchens durch Ausscheidung von rothem Phosphor getrübt wurde. Der reine Triphenylphosphorigsäureäther ist eine farblose und geruchlose, stark lichtbrechende, oberhalb 360° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,184 auf Wasser von 18° bezogen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w., nicht aber in Wasser, mit welch letzterem er, wie auch bei längerem Stehen an feuchter Luft, in Phenol und phosphorige Säure zerfällt. An trockener Luft hält sich derselbe unzersetzt. Krystallisirt konnte der Körper auch bei starker Abkühlung durch einen Brei von fester Kohlensäure und Aether nicht erhalten werden, sondern nur als glasartige durchsichtige Masse. In Uebereinstimmung mit Hölzer's (1) Angaben fand Noack, dafs der Triphenylphosphorigsäureäther gegen trockenen Sauerstoff unempfindlich ist. Beim Erhitzen mit Zinkstaub in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre, sowie bei der Behandlung in Benzollösung mit Natrium liefs sich der Aether nicht in Phosphine oder Phosphenylverbindungen überführen. Ein *Bromadditionsproduct*, $P(OC_6H_5)_3 . Br_2$, des Triphenylphosphorigsäureäthers entsteht, wenn man trockenen Bromdampf über eine nicht ganz äquivalente Menge des Aethers leitet (2), oder trockenes Brom in eine äquivalente Menge des Aethers eintropfen läfst. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einer rothen Krystallmasse, die an der Luft zerfliefst. Das *Triphenylphosphorigsäureätherdibromid* krystallisirt in kleinen rechteckigen Tafeln von hellgelbrother Farbe. Nach dem Zerfliefsen an der Luft krystallisirt es beim Abkühlen nicht wieder. Seine Lösung in Alkohol giebt beim Verdunsten im Vacuum oder in trockenem Luftstrome eine blaugrüne, dicke, flüssig bleibende Masse. Benzol, Toluol und Aether lösen das Dibromid nicht. Durch Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Triphenylphosphorigsäureäther ein *Tetrabromid* des letzteren zu bereiten, wollte nicht gelingen. Das Dibromid zersetzt sich beim Erhitzen, wobei eine über 200° siedende klare gelbe, an der Luft rauchende

(1) Inauguraldissertation, Tübingen 1881. — (2) Vgl. Hölzer, a. a. O.

Flüssigkeit von schwachem Bittermandelgeruch entsteht. Als dasselbe mit wenig Wasser zersetzt wurde, entstand ein in einer Kältemischung langsam erstarrendes, bei Zimmertemperatur wieder flüssig werdendes Oel und eine der Gleichung $Br_2P(OC_6H_5)_3 + H_2O = OP(OC_6H_5)_3 + 2\,HBr$ entsprechende Menge Bromwasserstoff trat auf. Bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge ging das Oel sofort in eine weiſse feinflockige Masse über, welche aus ihrer Lösung in wenig Alkohol nach des letzteren Verdunstung gut krystallisirt zurückblieb und aus *Triphenylphosphat (neutralem Phosphorsäure-Phenyläther)*, $PO(OC_6H_5)_3$ (1), bestand. Dieser Körper resultirte sofort in Krystallen bei der Zersetzung des Dibromids mit verdünnter Natronlauge. — Noack hält dafür, daſs die von Ihm beschriebenen Verbindungen von einer für sich noch unbekannten *symmetrischen phosphorigen Säure*, $P(OH)_3$, abstammen.

R. Heim (2) hat, um zu *Phenoläthern der Phosphorsäure* zu gelangen, *Phosphoroxychlorid* auf *Phenole*, letztere im Ueberschuſs, einwirken lassen (3). — Zur Darstellung des *neutralen Phosphorsäure-Phenyläthers (Triphenylphosphat)*, $(C_6H_5)_3PO_4$ (4), wurde Phosphoroxychlorid (1 Mol.) mit Phenol (wenig über 3 Mol.) am Rückfluſskühler etwa 2 Stunden gekocht, bis kein Salzsäuregas mehr auftrat. Die über 360° siedenden Antheile des Reactionsproductes stellten nach nochmaliger Destillation ein gelbes Oel dar. Dasselbe erstarrte beim Abkühlen rasch zu einer aus kleinen Nädelchen bestehenden Masse, die nach dem Abpressen und Trocknen bei 43 bis 45° schmolz. Aus ligroïnhaltigem Aether krystallisirte das so erhaltene Triphenylphosphat in prachtvollen weiſsen, sternförmig gruppirten, bei 45° schmelzenden Nadeln. Statt das Rohproduct fractionirt zu destilliren, kann man es auch durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von unverändertem Phenol befreien, sodann in

(1) Vgl. Heim, in der folgenden Abhandlung. — (2) Ber. 1883, 1763. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 750 (Jacobsen); f. 1882, 1048 (Weber und Heim). — (4) Scrugham, JB. f. 1854, 604; Glutz, JB. f. 1867, 627; Jacobsen, JB. f. 1875, 750; Weber und Heim, JB. f. 1882, 1048.

Aether lösen, diese Lösung durch Chlorcalcium entwässern, verdunsten lassen und die so gewonnene Krystallmasse nochmals umkrystallisiren. Die Ausbeute an Triphenylphosphat betrug bei Einhaltung obiger Bedingungen und 2½ stündigem Kochen etwa 81 Proc., bei 16 stündigem hingegen 90 Proc. und bei noch längerem selbst 95 Proc. der theoretischen. — In analoger Weise liefs sich der *neutrale Phosphorsäure-p-Kresyläther (Tri-p-kresylphosphat)*, $(C_7H_7)_3PO_4$, aus *p-Kresol* gewinnen. Das Rohproduct wurde in der von A. Wolkow (1) vorgeschriebenen Weise gereinigt, überdiefs aber das noch gefärbte Präparat mit Alkohol und Thierkohle gekocht. Das reine Product krystallisirte aus Aether in grofsen anorthischen Tafeln und in scharf ausgebildeten anorthischen Prismen, beide wasserhell und durchsichtig. Der Schmelzpunkt lag bei 77,5 bis 78°, während Wolkow 67 bis 69° angab. Die Ausbeute an Tri-p-kresylphosphat betrug bis zu 97 Proc. der theoretischen. Aus der Lösung in Alkohol, worin es sich in der Kälte nicht leicht löst, wird es bei langsamem Verdunsten in grofsen, büschelförmig gruppirten, weifsen Nadeln oder Spiefsen gewonnen. — *Tri-o-kresylphosphat (neutraler Phosphorsäure-o-Kresyläther)*, $(C_7H_7)_3PO_4$, liefs sich nicht krystallisirt, sondern bei gleichem Arbeiten wie bei der Darstellung der p-Verbindung nur als ein dunkles Oel gewinnen, das bei mehrwöchentlichem Stehen auf Eis nicht erstarrte und nach der Destillation im luftverdünnten Raume nur noch gelblich gefärbt war. Bei der letzteren Operation schien schwache Zersetzung stattzufinden. Die Ausbeute betrug 96,5 Proc. der theoretischen. — Bei der Darstellung der *neutralen Phosphorsäureäther* des *α-* und *β-Naphtols*, $(C_{10}H_7)_3PO_4$ (2), mit Hülfe von Phosphoroxychlorid darf nur bis zum ruhigen Sieden nicht aber bis zum wallenden Kochen erhitzt werden, da sonst die Masse plötzlich schwarzbraun und undurchsichtig wird und Verpuffungen eintreten. Beim Verrühren mit verdünnter Natronlauge geht das erhaltene dunkelbraune, sehr dickflüssige Oel in eine grauweifse, krystallinische Masse über, welche unter Anwendung von Thierkohle

(1) JB. f. 1870, 742. — (2) Vgl. Schäffer, JB. f. 1869, 487.

aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das *Tri-α-naphtylphosphat* ergab sich so in glänzenden, zu Büscheln gruppirten Nädelchen, die bei 144,5 bis 145° schmolzen (1). Die Ausbeute belief sich auf 58 bis 62 Proc. der theoretischen. Das *Tri-β-naphtylphosphat* krystallisirte in weifsen, zu Wärzchen vereinigten, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 110,5 bis 111° (2). Es resultirte in der Menge von 60 bis 65 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Einer ausführlichen Abhandlung von L. Czimatis (3) über *gemischte tertiäre Phosphorbasen* und *Phosphorbenzbetaïn* ist aufser dem schon im vorigen Jahresbericht (4) Mitgetheilten Folgendes zu entnehmen. Das *p-Dimethyltolylphosphin* schwimmt auf Wasser und löst sich darin fast nicht, es besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Bei — 10° ist es noch flüssig [vgl. dagegen die frühere Angabe (4)]. Die Base kann, ohne eine Oxydation zu erleiden, in einer Sauerstoffatmosphäre erwärmt werden. *p-Dimethyltolylphosphinoxyd-Chlorquecksilber* enthält 1 Mol. Krystallwasser. *p-Trimethyltolylphosphoniumjodid* liefert mit Quecksilberchlorid ein in asbestglänzenden Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz. *p-Trimethyltolylphosphoniumtrijodid* schmilzt bei 107° und giebt bei weiterem Erhitzen Jod ab. Das bei 137° schmelzende *p-Monomethyldiäthyltolylphosphoniumjodid*, $C_6H_4(CH_3)P(C_2H_5)_2 . CH_3J$ (5), entsteht beim Zusammenbringen von Jodmethyl und p-Diäthyltolylphosphin unter heftiger Einwirkung als Gallerte, die unter Aether krystallinisch erstarrt. Wird dagegen die Base mit Aether verdünnt, so fällt das Jodid sofort fest und in reinem Zustande aus. Es löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol. Da das von Czimatis (a. a. O.) erwähnte *Dimethylxylylphosphin*, $C_6H_3(CH_3)_2P(CH_3)_2$, vom Siedepunkte 230° mit Xylylphosphorchlorür dargestellt worden war, welches aus käuflichem Xylol bereitet wurde, so war es wahrscheinlich der Hauptmenge nach *m-Dimethylxylylphosphin*. Beim

(1) Schäffer (a. a. O.) gab denselben Schmelzpunkt an. — (2) Schäffer fand den Schmelzpunkt zu 108°. — (3) Inauguraldissertation, Tübingen, 1882. — (4) S. 1048 ff. — (5) Nicht p-Monomethyldiäthylphosphoniumjodid, wie JB. f. 1882, 1051 steht.

Erhitzen von *p-Tolylphosphorchlorür* mit Zink und Jodmethyl auf 110 bis 120° erhielt Czimatis *p-Trimethyltolylphosphoniumjodid*, $C_7H_7P(CH_3)_3J$. Die zunächst erhaltene *Zinkdoppelverbindung* löste sich in heifsem Wasser auf. Behufs Reindarstellung des Jodides wurde die so erhaltene Lösung mit Natronlauge versetzt, das überschüssige Natron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlens. Salz verwandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das aus dieser Lösung mit Aether gefällte Jodid liefs sich durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure, Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol und Verdunstenlassen des letzteren in reinem Zustande gewinnen. — In analoger Weise wird das *p-Triäthyltolylphosphoniumjodid*, $C_7H_7P(C_2H_5)_3J$, erhalten. Das *Platindoppelsalz* des *p-Triäthyltolylphosphoniumchlorids* liefs sich ebenfalls darstellen. Es krystallisirt in orangegelben, in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslichen, bei 217° schmelzenden Blättchen. — Die Doppelverbindung von *Dimethylphenylphosphin* mit Schwefelkohlenstoff (1) giebt beim Ueberleiten von Salzsäuregas unter sehr starker Erwärmung den sämmtlichen Schwefelkohlenstoff ab und geht in *Dimethylphenylphosphindichlorhydrat* über, aus dessen wässeriger Lösung Platinchlorid *Dimethylphenylphosphinplatinchlorid*, $[C_6H_5P(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, fällt. — Behandelt man die Schwefelkohlenstoffverbindung mit Jodmethyl, so entsteht unter heftiger Reaction *Trimethylphenylphosphoniumjodid*, indem sämmtlicher Schwefelkohlenstoff entweicht. Die Umsetzung verlief langsamer aber in gleichem Sinne, wenn mit Aether verdünnt worden war. Schwefelkohlenstoff und *Diäthylphenylphosphin* vereinigen sich schwierig mit einander. Aus der anfangs resultirenden rothen Flüssigkeit setzt sich beim Stehen in einem verschlossenen Rohre nach längerer Zeit wenig eines rothen krystallinischen Productes ab. Die Verbindung des *p-Dimethyltolylphosphins* mit Schwefelkohlenstoff wird durch Jodmethyl unter Abspaltung des Schwefel-

(1) JB. f. 1882, 1052.

kohlenstoffs in *Trimethyltolylphosphoniumjodid* verwandelt. — Bei der Einwirkung von *Methylenjodid* auf p-Dimethyltolylphosphin erhielt Czimatis auch bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren nur die Monophosphoniumverbindung. Kurze Zeit nach dem Vermischen der beiden Körper beginnt eine Reaction, die so heftig wird, daſs die Masse sich entzündet. Aus diesem Grunde verdünnt man die Reagentien mit Aether, wonach die Einwirkung ganz allmählich vor sich geht. Es entsteht dabei eine weiſse krystallinische, bei 158 bis 159° schmelzende, in heiſsem Wasser und warmem Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Masse, die aus Weingeist oder Wasser in farblosen derben Nadeln krystallisirt. Es ist dieſs *p-Jodmethyldimethyltolylphosphoniumjodid*, $C_7H_7P(CH_3)_2(CH_2J)J$. Durch Ueberführung des Jodids mit Hülfe von salpeters. Silber in das Nitrat, Verwandlung des letzteren durch Salzsäure in das Chlorid und Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung desselben mit Platinchlorid läſst sich ein gelbes, krystallinisches *Platindoppelsalz* von der Formel $[C_7H_7P(CH_3)_2(CH_2J)Cl]_2 . PtCl_4$, gewinnen. — Eine Mischung von *Aethylenbromid* und p-Dimethyltolylphosphin trübt sich nach mehrstündigem Stehen durch Abscheidung kleiner Krystalle, welche sich fortdauernd vermehren, so daſs zuletzt die ganze Masse zu einem harten, glänzenden, weiſsen Kuchen erstarrt. Rascher verläuft die Reaction in der Wärme, jedoch nicht stürmisch. Das Product ist *p-Bromäthyldimethyltolylphosphoniumbromid*, $C_7H_7P(CH_3)_2(C_2H_4Br)Br$, welches bei 194° schmilzt und sich in kaltem absolutem Alkohol schwer löst. 100 Thle. dieses Lösungsmittels nehmen bei 18° nur 6,8 Thle. jenes Körpers auf. Wasser löst denselben ziemlich leicht. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser schien die Verbindung in verzerrten Rhombendodekaëdern zu krystallisiren. Mit Platinchlorid giebt dieselbe ein in Wasser leicht lösliches *Doppelsalz*, welches rothe Nadeln vorstellt, mit Quecksilberchlorid eine in langan glänzenden Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. — *p-Bromäthyltrimethyltolylphosphoniumtribromid*, $C_7H_7P(CH_3)_2(C_2H_4Br)Br . Br_2$, wird aus einer Lösung des obigen Bromids in Eisessig durch Brom als gelb-

rother, beim Erwärmen verschwindender und allmählich sich krystallinisch wieder ausscheidender Niederschlag abgeschieden. Unter günstigen Bedingungen resultiren rothe Blättchen, die im auffallenden Lichte in verschiedenen Farben schillern. Der Körper schmilzt bei 95°, ohne dabei zersetzt zu werden. — Bei kurzem Kochen des p-Bromäthyldimethyltolylphosphoniumbromids mit Silberoxyd in wässeriger Lösung wird alles Brom eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt. Die entstehende Verbindung ist eine dicke, hygroskopische, stark basisch reagirende Flüssigkeit, die sehr begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Das *kohlens.* und *salzs.* Salz liefsen sich wegen ihrer grofsen Zerfliefslichkeit nicht rein gewinnen. Die salzs. Lösung ergab beim Verdunsten mit Platinchlorid ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht lösliches *Platindoppelsalz*, $[C_7H_7P(CH_3)_2(C_2H_4OH)Cl]_2 . PtCl_4$.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

M. Hay's (1) Vortrag über *Pflanzenalkaloïde* und ihre *Scheidung* enthält nichts Neues.

E. Jacobsen und C. L. Reimer (2) bezeichnen die aus *Methylpyridinen* oder *Methylchinolinen* und *Phtalsäureanhydrid* entstehenden Condensationsproducte $R{-}CH{=}C_2O_2{=}C_6H_4$ als *Phtalone.* Reines Pyridin liefert ebensowenig ein Phtalon, wie reines Chinolin. — *p-Methylchinophtalon* $C_{19}H_{13}NO_2$ = $(C_{11}H_9N){=}C_2O_2{=}C_6H_4$ wurde durch Erhitzen von p-Methylchinaldin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 203°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure leicht löslich; es färbt Wolle und Seide gelb. *p-Methylchinaldin* $C_{11}H_{11}N$, aus p-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 13, 719, 758. — (2) Ber. 1883, 2602.

Toluidin, Aldehyd und Salzsäure dargestellt, schmilzt bei 55° und siedet bei 259 bis 261°. Sein *Chromat* $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$ ist in Wasser schwer löslich; das Chlorzinkdoppelsalz wird von Wasser ziemlich leicht aufgenommen. — *Pyrophtalon* $C_{14}H_9NO_2$, aus picolinhaltigem Pyridin oder aus Steinkohlentheerpicolin dargestellt, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden, mikroskopischen vierseitigen Blättchen, die über 260° unter Zersetzung schmelzen. Daneben entsteht eine in orangerothen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bereits unter 200° schmilzt und wahrscheinlich aus einem isomeren *Picolin* (1) entstanden ist. — Dem *Chinolingelb* (aus Chinaldin) kommt wahrscheinlich die Formel $(C_9H_6N){-}CH{=}C_2O_2{=}C_6H_4$ zu (vgl. Seite 1313 f.). Wird es mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erhitzt, so entsteht neben Phtalsäure eine stickstoffhaltige Säure. Eine ähnliche, bei 157° schmelzende Säure bildet sich bei der Oxydation mit Chromsäure. Auch aus Pyrophtalon liefs sich durch Oxydation eine stickstoffhaltige Säure neben Phtalsäure gewinnen. — *Benzylidenchinaldin* $C_{17}H_{13}N$ wurde durch Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 160 bis 170° dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln; beim Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Seine *Salze* sind in kaltem Wasser schwer löslich; das *Chromat* $(C_{17}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7 . 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt in feinen, röthlichgelben Nadeln. Dieselbe Base entsteht auch, wenn Benzalchlorid bei Gegenwart von Chlorzink auf Chinaldin einwirkt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure resp. Chromsäure liefert sie unter anderen Säuren p-Nitrobenzoësäure resp. Benzoësäure. (Vgl. diesen Bericht, Wallach und Wüsten S. 690 f.). Aus *Picolin* und *Benzaldehyd* läfst sich ebenfalls leicht ein Condensationsproduct erhalten, aus reinem Pyridin dagegen nicht. Auch mit *Säureimiden* und *Säurechloriden* reagiren Chinaldin und Picolin.

P. Friedländer und C. F. Gohring (2) haben gefunden, dafs sich *o-Amidobenzaldehyd* (3) mit Substanzen der allgemeinen

(1) Vgl. JB. f. 1879, 657, 998. — (2) Ber. 1883, 1833. — (3) JB. f. 1882, 750.

Formel CH_2XCOY bei Gegenwart verdünnter Natronlauge sehr leicht zu Chinolinderivaten gemäfs folgender Gleichung umsetzt: C_6H_4=(-COH, -NH_2) + CH_2XCOY = C_6H_4=(-CH=CX-CY=N-) + 2 H_2O. Bei Einwirkung von Ketonen CH_3-CO-C≡ (1) gelangt man zu α-Substitutionsproducten, bei Einwirkung von Aldehyden -CH_2-CHO zu β-Substitutionsderivaten des Chinaldins. — Es wurden in angegebener Weise dargestellt : *Chinolin* (mit Aldehyd); *Chinaldin* (2) (mit Aceton); *α-Phenylchinolin* $C_{15}H_{11}N$ = C_6H_4=[-CH=CH-C(C_6H_5)=N-] (mit Acetophenon; weifse, bei 84° schmelzende Nadeln; vgl. Seite 1326); *β-Phenylchinolin* $C_{15}H_{11}N$ = C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-CH=N-] (mit Phenylessigsäurealdehyd; farbloses Oel; das *salzs. Salz* schmilzt bei 93°); *α-Methylchinolin-β-carbonsäureäthyläther* $C_{13}H_{13}NO_2$ = C_6H_4=[-CH=C(-$CO_2C_2H_5$)-C(CH_3)=N-] mit Acetessigäther; weifse, leicht lösliche, bei 71° schmelzende Nadeln; das *Chloroplatinat* besitzt die Formel ($C_{13}H_{13}NO_2$. HCl)$_2$PtCl_4. Durch Verseifen dieses Aethers entsteht *α-Lepidincarbonsäure* $C_{11}H_9NO_2$, welche in schwer löslichen, bei 234° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *Oxychinolinmethylketon* $C_{11}H_9NO_2$ = C_6H_4=[-CH=C(-$COCH_3$) -C(OH)=N-] entsteht, wenn o-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther mit einander auf 160° erhitzt werden. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 232°. — *Oxychinolinphenylketon* $C_{16}H_{11}NO_2$ = C_6H_4=[-CH=C(-COC_6H_5)-C (OH)=N-], aus Amidobenzaldehyd und Benzoylessigäther dargestellt, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich; es schmilzt über 270°.

O. Rhoussopoulos (3) zeigte, dafs sich *Jodoform* und *Chinolin* in ätherischer Lösung sehr schnell zu *Methantrichinoïljodhydrat* $C_{28}H_{22}N_3J_3$ = CH(C_9H_7NJ)$_3$ vereinigen. Die Verbindung krystallisirt in langen Nadeln; beim Schmelzen (65°) und ebenso beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzt sie sich sehr leicht. — Viel schwieriger wirken *Chloroform* und *Chinolin* auf einander ein; erst über 300° erfolgt hier die Vereinigung, die aber auch dann noch eine sehr unvollständige

(1) Im Original steht CH_3-CO-C- *(F.)*. — (2) JB. f. 1882, 1092. — (3) Ber. 1883, 202.

bleibt. — Der früher beschriebene *chlorwasserstoffs. Chinolinglycocolläther* (1) wird durch Natronhydrat in complicirter Weise angegriffen. — *Aethylenchlorid* und *Chinolin* (2) vereinigen sich im geschlossenen Rohr bei 100° zu *Aethylendichinoïlchlorhydrat* $C_2H_4(C_9H_6N . HCl)_2$; weiſse leichte Nadeln, aus denen ein *Chloroplatinat* $C_2H_4(C_9H_6N . HCl)_2 . PtCl_4$ erhalten werden kann (3). — *Aethylendichinoïlbromhydrat* $C_2H_4(C_9H_6N . HBr)_2 . H_2O$ entsteht noch leichter wie das Chlorid; es krystallisirt in weiſsen dünnen Nadeln und liefert das *Chloroplatinat* $C_2H_4(C_9H_7NCl)_2PtCl_4$. — *Methylendichinoïljodhyrat*, $CH_2(C_9H_6N . HJ)_2$, durch 8 tägiges Erhitzen von Chinolin mit alkoholischem Methylenjodid auf 100° dargestellt, krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 132° schmelzen und leicht in Chinolin und Methylenjodid zerfallen. Das entsprechende, mit Hülfe von Chlorsilber dargestellte *Chlorhydrat* schmilzt bei 168°; mit ihm wurde das Chloroplatinat $CH_2(C_9H_6N . HCl)_2PtCl_4$ erhalten (5). Bei Abwesenheit von Alkohol reagiren Chinolin und Methylenjodid unter Bildung eines rothen Farbstoffs aufeinander. — *Chinolin* und *Chloral* vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu einer butterartigen, in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Masse, aus welcher durch concentrirte Säuren weiſse, unlösliche Blättchen erzeugt werden. In ätherischer Lösung dagegen reagiren die genannten Substanzen unter Bildung einer Substanz $C_{11}H_{10}NO_2Cl_3$ aufeinander, neben welcher nur sehr wenig des butterartigen Körpers entsteht. Sie krystallisirt in wawelitartig gruppirten Nadeln oder dicken Stäbchen und Täfelchen, schmilzt bei 65° und zersetzt sich leicht in Chinolin und Chloroform. Ihr *Chloroplatinat* scheint wenig beständig zu sein.

K. Hock (6) fand, daſs sich *Chinolin* (2 Mol.) und *Resorcin* (1 Mol.) schon bei Temperaturen des Wasserbades zu *Chinolinresorcin* $C_{24}H_{20}N_2O_2$ vereinigen. Dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn eine salzs. Lösung von Chinolin und Resorcin mit Soda übersättigt wird. Sie ist in Wasser schwer, in Alko-

(1) JB. f. 1882, 1077. — (2) Ber. 1883, 879. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 918. — (4) Ber. 1883, 2005. — (5) Ber. 1883, 881. — (6) Ber. 1883, 885.

hol, Aether und Chloroform leicht löslich; von Petroläther wird sie nicht aufgenommen. Aus ihrer alkoholischen Lösung setzt sie sich in kleinen weifsen Warzen ab. Sie spaltet sich äufserst leicht in ihre Componenten; so giebt schon ihre Lösung in Salzsäure an Aether Resorcin ab. — In ähnlicher Weise wurde das isomere *Hydrochinonchinolin* dargestellt. Beide Verbindungen wirken stark antiseptisch und antipyretisch. — Auch mit *Phenol* scheint sich *Chinolin* sehr leicht zu vereinigen.

W. Spalteholz (1) hat gezeigt, dafs sich aus reinem *Chinolinäthyljodid* oder *Chinaldinäthyljodid* (2) kein *Cyanin* (3) bildet, wohl aber, wenn eine heifse wässerige Lösung von 1 Thl. des letzteren und 2 Thln. des ersteren mit Kalihydrat übersättigt wird. Der so dargestellte Farbstoff ist mit dem aus Rohchinolin erhaltenen identisch; bei 105° getrocknet besitzt er die Zusammensetzung $C_{28}H_{25}N_2J \cdot {}^1/_2 H_2O$; über 135° wird er wasserfrei.

Auch S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (4) fanden, dafs *Chinolin* nur bei Gegenwart höherer Homologe *Cyanin* liefert. Das aus Cinchonin stammende Chinolin läfst sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren seines chroms. Salzes reinigen. Die Farbstoffbildung aus dem Chinolin- und *Lepidin*-alkyljodür erfolgt nach Ihnen unter dem Einflusse caustischen Alkali's, wahrscheinlich gemäfs der Gleichung : $C_9H_7N . RJ + C_{10}H_9N . R'J = C_{19}H_{13}N_2 . R . R' . J + HJ + H_2$. Für das Radical $C_{19}H_{13}N_2$ schlagen Sie provisorisch die Bezeichnung „Cyanin" vor. — *Dimethylcyaninjodid* $C_{21}H_{19}N_2J$ wird aus Chinolinmethyljodid, welches man zweckmäfsig im Ueberschusse anwendet, und Lepidinmethyljodid erhalten, wenn man dieselben in der dreifachen Menge siedenden Wassers löst und die Hälfte der dem vorhandenen Jod äquivalenten Menge Kalihydrat hinzufügt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des grünen harzigen Rohproductes aus verdünntem Alkohol gewinnt man dunkel-

(1) Ber. 1883, 1847. — (2) JB. f. 1882, 1092. — (3) JB. f. 1871, 755; f. 1873, 181; f. 1881, 987. — (4) Rec. trav. chim. 2, 28, 41, 317; vgl. JB. f. 1857, 407; f. 1860, 735; f. 1862, 351; f. 1867, 512; f. 1882, 1078.

grüne, glänzende Täfelchen oder Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol nur schwierig lösen. Diese Lösungen sind rothblau, resp. blau mit rother Fluorescenz; durch Kohlensäure wird die wässerige Lösung entfärbt, beim Entweichen der Kohlensäure tritt die Färbung wieder hervor. Aus heifsem Ammoniak läfst sich das Salz umkrystallisiren; in Säuren löst es sich mit gelber Farbe; bei 291° schmilzt es. — *Diäthylcyaninjodid* $C_{23}H_{23}N_2J$ krystallisirt in stark glänzenden grünen Prismen vom Schmelzpunkt 271 bis 273°. — Neben diesem Cyaninjodid entstehen noch färbende Substanzen, die in Alkohol zum Theil sehr leicht, zum Theil gar nicht löslich sind. — *Methylchinolinmethyljodid (Lepidinmethyljodid)* krystallisirt in gelben Prismen, die bei 173 bis 174° schmelzen. An der Luft zieht es Wasser an und schmilzt dann gegen 100°. — Auch aus reinem Lepidin scheinen sich Cyanine nicht zu bilden. — Das von Spalteholz (S. 1312) dargestellte Cyanin hat nach Hoogewerff und van Dorp wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{23}H_{23}N_2J$. — Ein Gemisch von *p-Toluchinolin* (1) und *Lepidin* liefert krystallisirende cyaninartige Substanzen.

M. C. Traub (2) erhielt durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen von *Chinolin* (aus Cinchonin) mit *Phtalsäureanhydrid Chinophtalon* $C_{17}H_9NO_2$. Dasselbe ist fast nicht in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Petroläther und in Chloroform; von heifsem Benzol und Eisessig wird es leichter aufgenommen. Es krystallisirt in kleinen goldglänzenden, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 235° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne verändert zu werden; von rauchender Schwefelsäure wird es in Sulfosäuren verwandelt, von schmelzendem Kali in Chinolin und Benzoësäure zerlegt.

Auch E. Jacobsen und C. L. Reimer (3) haben sich mit dem *Chinophtalon* resp. *Chinolingelb* beschäftigt und fanden, dafs aus reinem Chinolin dieser Farbstoff nicht entsteht, sondern nur aus chinaldinhaltigem. Chinolin zeigt sich selbst bei 300° gegen Chlorzink uud Phtalsäure indifferent; Chinaldin dagegen

(1) JB. f. 1881, 911. — (2) Ber. 1883, 297, 878. — (3) Ber. 1883, 513, 1082.

wird sehr leicht und fast quantitativ in Chinolingelb übergeführt: $C_{10}H_9N + C_8H_4O_3 = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O$. Chinophtalon, also $C_{18}H_{11}NO_2$, sublimirt unzersetzt; seine Lösungen färben Wolle und Seide ohne Beize lebhaft gelb; die Färbung widersteht sowohl dem Lichte, wie der Einwirkung von Säuren und Alkalien. — Auch Homologe des Chinaldins, welche nach der Döbner-v. Miller'schen Methode dargestellt sind, liefern mit Phtalsäure und Chlorzink gelbe Farbstoffe; die nach Skraup dargestellten Methylchinoline dagegen sind gegen Phtalsäure beständig. — Mit *Benzaldehyd* vereinigt sich *Chinaldin* bei Gegenwart von Chlorzink zu einer farblosen krystallisirenden Verbindung. — Mit *Benzotrichlorid* giebt weder reines *Chinolin* noch reines *Chinaldin* einen Farbstoff; aus einem Gemisch beider dagegen entsteht das *Chinolinroth*, welches auf gleiche Weise aus Theerchinolin gewonnen werden kann. — Die *Theerchinoline* des Handels enthalten nach Jacobsen und Reimer durchschnittlich 20 bis 25 Proc. *Chinaldin*.

Ad. Claus und Fr. Tosse (1) untersuchten einige Verbindungen von *Chinolin* mit *Halogenalkylen*. — *Chinolinäthylbromid* $C_9H_7N . C_2H_5Br . H_2O$ bildet sich sehr leicht; es krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 80°. Die entwässerte Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, nicht in Aether. — *Chinolinäthylchlorid* $C_9H_7N . C_2H_5Cl . H_2O$ schmilzt bei 92,5°; das *Chloroplatinat* $(C_9H_7N . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ ist in Wasser fast unlöslich; bei 226° schmilzt es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. — *Chinolinäthylnitrat* $C_9H_7N . C_2H_5{-}O{-}NO_2$, durch Zusammenreiben des Bromids mit salpeters. Silber dargestellt, besteht aus wasserhellen, sehr hygroskopischen Krystallen, welche bei 89° schmelzen. — *Chinolinamylbromid* $C_9H_7N . C_5H_{11}Br . H_2O$ bildet sich etwas weniger leicht wie die vorigen Verbindungen; es besteht aus gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 87°. Das entwässerte Salz schmilzt bei 140°. Das *Chloroplatinat* $(C_9H_7N . C_5H_{11}Cl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 220°; es ist ein röthlichgelber krystallinischer Niederschlag; das ihm entsprechende Chlorid konnte aus dem Bromid sowohl durch Chlor-

(1) Ber. 1883, 1277; vgl. JB. f. 1882, 1074.

silber, als auch durch Kalihydrat und Salzsäure dargestellt werden. — *Chinolinbenzylchlorid* $C_9H_7N . C_7H_7Cl . 3 H_2O$ schmilzt bei 65°; an der Luft verliert es 1 Mol. Wasser und schmilzt dann bei 129 bis 130°. Mit 2 Mol. H_2O krystallisirt es auch aus Alkohol. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 170°. — Die Basen, die aus diesen Verbindungen sich durch Kalihydrat oder Silberoxyd abscheiden lassen, zeichnen sich durch eine grofse Unbeständigkeit aus; in reinem Zustande wurden sie nicht gewonnen. Die kohlens. Salze dieser Basen sind nur bei Gegenwart von Wasser beständig; selbst in einem Strom trockener Kohlensäure verlieren sie ihre Kohlensäure. Claus sucht diefs durch Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms zu erklären.

Nach einer Bemerkung von O. Wallach (1) ist das schön krystallisirende Doppelsalz von *Chinolinchlorhydrat* und Chlorzink, $(C_9H_7N . HCl)_2 . ZnCl_2$, wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reindarstellung des *Chinolins* sehr geeignet. Auch für die anderen *Basen* der *Chinolinreihe* sind die Chlorzinkdoppelsalze sehr charakteristisch.

W. La Coste (2) stellte *p-Mononitrochinolin* $C_9NH_6(NO_2)$ durch Erhitzen von *p-Nitroanilin* oder p-Nitracetanilid mit Glycerin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure dar; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Wasser in feinen glänzenden Nadeln, welche bei 149 bis 150° schmelzen. Das *Chloroplatinat* $[C_9H_6(NO_2)N . HCl]_2 . PtCl_4$ besteht aus kleinen hellen, die *Jodmethyl*verbindung $C_9H_6(NO_2)N . CH_3J$ aus glänzenden rothgelben Nadeln. — *p-Amidochinolin* $C_9H_6N(NH_2) . 2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder Ligroïn in Nadeln und Blättchen, welche bei 114° schmelzen; sein *salzs. Salz* $C_9H_6N(NH_2) . 2 HCl$ besteht aus grofsen, glasglänzenden, farblosen Prismen, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen; das *Chloroplatinat* $(C_9H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 . H_2O$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag; das *Pikrat* $C_9H_8N_2 . 2 C_6H_3O(NO_2)_3$ bildet schwer lösliche, wollige Nadeln. — *p-Dimethylamidochinolin* $C_9H_6N[N(CH_3)_2]$ wurde aus Dimethyl-p-Phenylendiamin, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol dargestellt; es siedet im Wasserstoffstrom gegen

(1) Ber. 1882, 645 (2). — (2) Ber. 1883, 669; vgl. JB. f. 1882, 1074.

335° und erstarrt dann zu einer undeutlich krystallinischen Masse, die bei 54 bis 56° wieder schmilzt. Aus Lösungsmitteln scheidet es sich beim Verdunsten stets als Oel ab; auf Zusatz von Säure färben sich diese Lösungen intensiv gelbroth. Ein Chloroplatinat liefs sich nicht darstellen; das *Pikrat* $C_9H_4N_2(CH_3)_2 . C_6H_3O(NO_2)_3$ krystallisirt aus Eisessig in gelben Nädelchen, die bei 215° schmelzen. Die *Jodmethyl*verbindung $C_9H_4N_2(CH_3)_2 , CH_3J$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden hochrothen Nadeln; ihr *Chloroplatinat* $[C_9H_4N_2(CH_3)_3]_2PtCl_6$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. — Aus *o-Nitroanilin* wurde in ähnlicher Weise das *o-Nitrochinolin* erhalten, welches auch beim Nitriren von Chinolin entsteht (1); aus *m-Nitroanilin* dagegen bildete sich das von Skraup und Vortmann aus m-Diamidobenzol dargestellte *m-Phenanthrolin* $C_{12}H_8N_2$ (2) neben geringen Mengen von *Oxyphenanthrolin* $C_{12}H_7(OH)N_2$. Letzteres läfst sich durch seine Schwerlöslichkeit in benzolhaltigem Ligroïn leicht von der sauerstofffreien Base trennen; es schmilzt bei 159 bis 160°, löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und giebt ein *Chloroplatinat* $[C_{12}H_7(OH)N_2 . HCl]_2PtCl_4$.

O. Fischer (3) setzte Seine Untersuchungen über *Oxychinoline* und dessen *Derivate* fort (4). — *α-Oxyhydromethylchinolin* $C_{10}H_{13}NO$ kann leicht aus *Oxyhydrochinolin* und Methylhalogenverbindungen erhalten werden. Es ist eine starke Base, die sich in ätzenden Alkalien, Benzol, heifsem Alkohol und in Holzgeist leicht löst und aus Aether sich in farblosen, nach Haushofer rhombischen Krystallen abscheidet [a : b : c = 0,6309 : 1 : 1,5383; $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, P, $\bar{P} \infty$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P$ = 57°45′; $P : \infty P \infty$ = 55°28′]. In seiner alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid braune Färbung und braune Flocken, Eisenvitriol eine vorübergehende dunkelrothe Färbung hervor. Ferrocyankalium erzeugt einen farblosen voluminösen Niederschlag, der aus Wasser in blaugrünen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 114°. — *Salze. Oxyhydromethylchinolin (Kairin)* $C_{10}H_{13}NO . HCl . H_2O$ krystallisirt in farblosen, glän-

(1) JB. f. 1879, 785; f. 1882, 1081. — (2) JB. f. 1882, 525. — (3) Ber. 1883, 712; Zeitschr. Kryst. 8, 395. — (4) JB. f. 1882, 1081.

zenden, monoklinen Krystallen, die sich leicht schwach violett färben und bei 100° wasserfrei werden [a : b : c = 0,7180 : 1 : 0,3858; β = 80°17′; beobachtet : ∞P∞ (100), ∞P (110), ∞P2 (120), −P∞ (101), P∞ (10$\bar{1}$), P2 ($\bar{1}$22), −P (111); (100) : (101) = 54°23′; (100) : (10$\bar{1}$) = 69°30′; (100) : (120) = 55°9′; spaltbar nach P∞ ($\bar{1}$01); Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene ∞P∞ (010)]. Die neutrale Lösung des Kairins wird durch Oxydationsmittel (Chloranil) bläulichroth gefärbt. — Das *Sulfat* besteht aus glänzenden, leicht löslichen flachen Prismen, das *Pikrat* aus schwer löslichen, grünlichgelben glänzenden Tafeln. — *α-Oxyhydroäthylchinolin* scheidet sich aus Aether oder Ligroïn in weifsen Tafeln oder Blättchen ab, die bei 76° schmelzen. Das *salzs. Salz (Kairin A)* $C_9H_{10}NO(C_2H_5)$. HCl krystallisirt in leicht löslichen, blendend weifsen Prismen. — *α-Aethoxychinolin*, $C_{11}H_{11}NO$, aus Oxychinolin, Bromäthyl und Aetzkali in alkoholischer Lösung dargestellt, ist ein dickes hellgelbes Oel, welches in der Kälte erstarrt; bei 718 mm Druck geht es zwischen 285 bis 287° über. — *α-Aethoxyhydrochinolin* siedet bei 275 bis 276° (716 mm); sein Nitrosoderivat krystallisirt in kurzen, schwach gelben Prismen. — *α-Aethoxyhydromethylchinolin* siedet bei 269 bis 270°; seine Salze sind sehr leicht löslich, meist zerfliefslich. — *Kairocoll* $C_{11}H_{11}NO_2$ entsteht beim Erhitzen auf 100 bis 110° unter Druck von *α-Oxyhydrochinolin* und *Monochloressigsäure* : $2\,C_9H_{11}NO + C_2H_3ClO_2 = C_{11}H_{11}NO_2 + C_9H_{11}NO . HCl + H_2O$. Es krystallisirt aus Ligroïn in langen, weifsen, bei 66° schmelzenden Nadeln; in Wasser löst es sich schwer, in Alkohol und in Aether leicht. — Ferner theilte O. Fischer (1) die Resultate einer Untersuchung von Filehne über die *Wirkung* der *Oxychinolinderviate* auf den *Organismus* mit. Es hat sich ergeben, dafs α-Oxychinolin wie auch Methoxychinolin und deren Salze giftige Eigenschaften besitzen; die Hydrobasen wirken bereits chininähnlich, verursachen jedoch unangenehme Nebenwirkungen, z. B. locale Zersetzung des Eiweifs u. s. w.; bei dem *Kairin* dagegen fallen diese letzteren fort, während es im hohen Grade fiebervertreibend ist. — Das

(1) Ber. 1883, 719.

aus *Theerchinolin* gewonnene α-*Oxychinolin* ist mit dem aus synthetischen Chinolin gewonnenen identisch (1).

C. Riemerschmied (2) beschrieb Abkömmlinge des β- oder *m*-*Oxychinolins* (3). — Die β-*Chinolinsulfosäure* unterscheidet sich von der α-Säure durch ihre gröſsere Löslichkeit in Wasser; sie entsteht in vorwiegender Menge, wenn man Chinolin mit der vierfachen Menge Nordhäuser Schwefelsäure auf 270° erhitzt; bei gesteigertem Anhydridgehalt der Säure genügt auch eine Temperatur von 120°. Das entsprechende β-Oxychinolin löst sich namentlich in der Wärme sehr leicht in Sodalösung, aus welcher es durch Aether wieder extrahirt werden kann; α-Oxychinolin dagegen wird von kohlens. Natrium nicht aufgenommen. Den Schmelzpunkt des β-Oxychinolins giebt Riemerschmied zu 224 bis 228° an; Skraup fand ihn ungefähr 10° höher. *Chroms.* β-*Oxychinolin* ist schwer löslich und krystallisirt sehr gut; das *salzs.* Salz ist leicht löslich; das *Chloroplatinat* besitzt nach Riemerschmied die Formel $(C_9H_7NO)_2 . H_2Cl_6Pt . 4H_2O$. — β-*Oxytetrahydrochinolin* $C_9H_{11}NO$, aus dem Oxychinolin durch Zinn und Salzsäure unter Benutzung der Schwerlöslichkeit seines Zinndoppelsalzes dargestellt, krystallisirt aus Ligroïn oder Benzol, worin es sich nur schwer löst, in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 116 bis 117°. Es sublimirt fast unzersetzt, giebt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrothe Färbung, mit salpetriger Säure eine in gelben Täfelchen krystallisirende Nitrosoverbindung. — β-*Oxytetrahydroäthylchinolin* $C_{11}H_{15}NO$ ist ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 73° krystallisirender Körper, dessen *salzs.* Salz $C_9H_{10}N(C_2H_5)O . HCl . H_2O$ eine ähnliche physiologische Wirkung wie Kairin (Seite 1317) zeigt. — β-*Oxychinolinsulfosäure* $C_9H_6NO(SO_3H) . H_2O$ krystallisirt aus Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen, welche gegen 270° schmelzen. Ihre *Salze* sind gelb gefärbt; das *Baryumsalz* ist ziemlich schwer löslich. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint aus ihr ein *Di-*

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1078. — (2) Ber. 1883, 721. — (3) JB. f. 1882, 1081, 1082.

oxychinolin zu entstehen. — *β-Amidochinolin* $C_9H_8N_2$ kann durch längeres Erhitzen von Oxychinolin mit der dreifachen Menge Chlorzinkammoniak gewonnen werden. Aus Aether scheidet es sich in gelblichen Blättchen ab, die bei 109 bis 110° schmelzen; bei raschem Erhitzen sublimirt es fast unzersetzt. Aus heifsem Wasser scheidet es sich meist amorph ab; in Benzol ist es wenig, in Ligroïn fast gar nicht löslich. Das *Pikrat* besteht aus langen rothen, in Aether fast unlöslichen Nadeln. Die Diazosalze des Amidochinolins erzeugen mit Phenolen und tertiären Basen intensive Azofarbstoffe.

A. Wurtz (1) erhielt *Oxäthyl-o-oxychinolinchlorid* $C_{11}H_{12}NClO_2 = C_9H_6(OH)N{=}(-Cl, -C_2H_4OH)$ durch 10 tägiges Erhitzen von *o-Oxychinolin* (2) mit der dreifachen Menge Aethylenchlorhydrin $C_2H_4Cl.OH$ auf dem Wasserbade. Den Ueberschufs des Chlorhydrins treibt man dann durch Destillation im Vacuum weg, löst den Rückstand in Alkohol und fügt Aether zu dieser Lösung. Das sich ausscheidende Gemenge des neuen Chlorids mit salzs. Oxychinolin führt man in die Chloroplatinate über; aus diesen stellt man mittelst Schwefelwasserstoff wieder eine Lösung der Chloride her, welche nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure durch Silberoxyd zersetzt werden. Aus dieser stark alkalischen, beim Erwärmen sich röthenden Lösung extrahirt man das Oxychinolin mit Aether und stellt dann aus ihr das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$ dar, welches gelb, krystallinisch und in Wasser sehr wenig löslich ist. Das *salzs. Salz* $C_{11}H_{12}NClO_2$ scheidet sich aus heifsem Alkohol in gelben, wasserfreien Krystallen ab; mit Quecksilberchlorid bildet es eine in gelblichen Lamellen krystallisirende Verbindung. — Ein Theil des Oxychinolins reagirt derart auf Aethylenchlorhydrin, dafs Aethylenoxyd entsteht.

L. Hoffmann und W. Königs (3) veröffentlichten eine ausführliche Untersuchung über Darstellung und Derivate des *Tetrahydrochinolins* $C_9H_{11}N$ (4). — Sie empfehlen, Chinolin in

(1) Compt. rend. **96**, 1269. — (2) JB. f. 1882, 1082. — (3) Ber. 1883, 727. — (4) JB. f. 1879, 804; f. 1880, 948; f. 1881, 919; f. 1882, 601, 1079.

30 Thln. concentrirter Salzsäure zu lösen und unter Erwärm nach und nach 3 bis 3,5 Thle. Zinn hinzuzufügen. Unter die Umständen bildet sich nur eine sehr geringe Menge amorphen, bei 161° schmelzenden *Dihydrochinolins* C_9H_9N. A der alkalisch gemachten Lösung treibt man Chinolin und Te hydrochinolin durch Wasserdampf über; zur Trennung die beiden wird in ihre trockne ätherische Lösung Chlorwassers geleitet, wodurch sich nur das salzs. Salz der letztgenann Base abscheidet. Tetrahydrochinolin siedet bei 244 bis 2 unter 724 mm Druck; sein *salzs. Salz* schmilzt bei 180 bis 1 das *Chloroplatinat* bei 200°. Das *Sulfat* $C_9H_{11}N.SO_4H_2$ k stallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°, oder grofsen, nach P. Groth monosymmetrischen Tafeln. Das we und *oxals.* Salz sowie die Chlorzinkverbindung sind leicht lösl sehr schwer löslich ist das Quecksilberchloriddoppelsalz. G chlorid und Silbernitrat werden durch Tetrahydrochinolin lei reducirt; mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat giebt es, a bei sehr grofser Verdünnung, dunkelgefärbte Lösungen. — *Nitroso*verbindung $C_9H_{10}N{-}NO$ besteht aus einem gelben O sie geht durch überschüssige salpetrige Säure oder du Salpetersäure in ein Nitronitrosoamin $C_9H_9(NO_2)N{-}NO$ ü welches in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137 bis 1 krystallisirt. Bei energischer Reduction entsteht aus dem Nit amin die ursprüngliche Base; reducirt man mit Zinkstaub dem Wasserbade, in eisessigs. Lösung, so erhält man das *Te hydrochinolinhydrazin* $C_9H_{10}N{-}NH_2$, welches aus Ligroïn in weifsen Krystallen absetzt, bei 55 bis 56° schmilzt und u theilweiser Zersetzung bei 255° siedet. Das *Sulfat* $(C_9H_{12}N$ $H_2SO_4.2H_2O$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen. Das Hydr reducirt Gold- und Platinlösungen schon in der Kälte, Fehli sche Lösung erst beim Erwärmen; durch salpetrige Säure w aus ihm das Nitrosamin regenerirt. In ätherischer Lösung Quecksilberoxyd behandelt geht das Hydrazin in *Tetrahy chinolintetrazon* $(C_9H_{10})_2N_4$ über. Letzteres ist nur noch schw basisch; in Wasser löst es sich nicht, in Alkohol nur schw

aus Benzol wird es durch Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160° abgeschieden. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt es sich unter Gasentwicklung zu Chinolin und Hydrochinolin; beim Erwärmen mit Eisessig erfolgt diese Zersetzung noch schneller. — *Methyltetrahydrochinolin* $C_9H_{10}NCH_3$ ist ein Oel, welches bei 720 mm siedet. Zu seiner Trennung von Tetrahydrochinolin kocht man das Gemenge einige Stunden mit Essigsäureanhydrid; nach der Entfernung des Anhydrids kann man durch Schwefelsäure und Aether die Methylbase von dem nicht basischen Acetyltetrahydrochinolin scheiden. Das *Chloroplatinat* $[C_9H_{10}N(CH_3)HCl]_2PtCl_4$ ist ein ziegelrother, bei 177° schmelzender Niederschlag; die übrigen Salze des Methyltetrahydrochinolins sind ungemein zerfließlich. — Neben dieser Verbindung entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydrochinolin auch noch die in Alkali lösliche Verbindung $C_9H_{10}N(CH_3) . CH_3J$; die entsprechende Base läßt sich aus saurer Lösung als ferrocyanwasserstoffs. Salz abscheiden. — *Tetrahydrochinolinharnstoff* $NH_2CONC_9H_{10}$, aus dem salzs. Tetrahydrochinolin mit Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt aus heißem Wasser in weißen, bei 146,5° schmelzenden Nadeln. — Schwefelkohlenstoff wirkt nicht auf Tetrahydrochinolin. — *Benzoyltetrahydrochinolin* krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen Tafeln; es schmilzt bei 75° und siedet unzersetzt. — *Acetyltetrahydrochinolin* siedet bei 295°; durch Kaliumpermanganat wird es zu *Oxalylanthranilsäure* (1) oxydirt. — *Tetrahydrochinolin* liefert mit Kaliumpermanganat : Oxalsäure und Anthranilsäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, mit Chromsäuremischung : Chinolin und eine nicht näher untersuchte schwach basische Substanz; mit concentrirter Schwefelsäure bei 220° : Chinolin und Chinolinsulfosäuren; mit concentrirter Salpetersäure (1 : 2) : zunächst Nitroso- und Nitronitrosotetrahydrochinolin, sodann *Chinolsäure* $C_9H_4N(NO_2)(OH)_2$ (2). — Ueberschüssiges Brom wirkt auf Tetrahydrochinolin, welches in Chloroform gelöst ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bil-

(1) JB. f. 1882, 610. — (2) JB. f. 1874, 868; f. 1879, 785, 803.

[illegible] $C_9H_4Br_3N$ (Schmelzpunkt 173°) ein, [illegible] bei Anwendung von weniger Brom, Mono- [illegible] hydrochinolin darzustellen. Nur *Monobromtetra-* [illegible] $C_9H_{10}BrN$ löst sich in heifser verdünnter Brom- [illegible] aus welcher es beim Erkalten als bromwasser- [illegible] $C_9H_{10}BrN$. HBr krystallisirt. — *Salzs. Dibromtetra-* [illegible] $C_9H_9Br_2N$. HCl schmilzt bei 162°; das entspre- chende [illegible]*platinat* $(C_9H_9Br_2N . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt. — [illegible] Leiten von Tetrahydrochinolindämpfen durch ein roth- glühendes mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr entstehen Cyan- wasserstoff, Chinolin und Indol. Letzteres bildet sich auch auf gleiche Weise aus Methyltetrahydrochinolin. — *Piperidin* zer- fällt bei Rothgluth unter Entstehung von Pyrrol, aber nicht von Pyridin. — Ferner theilen Hoffmann und Königs mit, dafs nach Filehne *salzs. Aethylpiperidin* $C_5H_{10}(C_2H_5)N$. HCl, ähnlich wie Coniin, *Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid* $C_9H_{10}(CH_3)_2ClN$ wie Curare wirke. Die sauren Sulfate von *Methyl-* und *Aethyltetrahydrochinolin (Kairolin)* sind antipyretisch wie Chinin, ohne dessen unangenehme Nachwirkungen zu besitzen.

Nach A. Claus und Fr. Glyckherr (1) entstehen bei der Oxydation von *Chinolinbenylchlorid* (vgl. Seite 1315) mit Kaliumpermanganat Benzoësäure, *Benzylamidobenzoësäure* $C_6H_4(NHC_7H_7)CO_2H$ und *Formylbenzylamidobenzoësäure* $C_6H_4(NC_7H_7, CHO)CO_2H$. Letztere Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 196°, die Benzylamidobenzoësäure in feinen Nadeln oder dicken Prismen vom Schmelzpunkt 176°. *Salzs. Benzylamidobenzoësäure* schmilzt bei 104 bis 106°, das *Chloroplatinat* $(C_{14}H_{13}O_2=N . HCl)_2 . PtCl_4$ bei 158°.

R. C. Tresidder (2) stellte *Dichinolin* (3) dar durch 5- bis 6 stündiges Erhitzen von *Chinolinchlorhydrat* mit der gleichen Menge Zinkchlorid auf 350°. Vom unveränderten Chinolin wurde es durch Wasserdampf getrennt und dann

(1) Ber. 1883, 1283. — (2) Chem. News 48, 31. — (3) JB. f. 1881, 920, 923.

durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Auf eine Zusammenstellung neuerer Arbeiten über *Chinolin* und *Chinaldin* sei verwiesen (1).

V. B. Drewsen (2) hat durch Reduction von *o-Nitrobenzylidenaceton* (3) mit Zinnchlorür ein *α-Methylchinolin* $C_{10}H_9N$ erhalten : $C_6H_4(NH_2)CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$ = $C_6H_4{=}[{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}N{-}]$ + H_2O, welches höchst wahrscheinlich identisch mit *Chinaldin* (4) ist. — Zur Darstellung von o-Nitrobenzylidenaceton empfiehlt Er, *Benzylidenaceton* (5) in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zu lösen und dann unter Kühlung die berechnete Menge Salpetersäure hinzuzufügen.

G. Schultz (6) berichtete über die *Darstellung des Chinaldins im Grofsen.* Dieselbe gründet sich darauf, dafs aus *salzs. Anilin* und *Aldehyd*, *Paraldehyd*, *Acetal*, *Aldol* u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur die Salze einer festen Base entstehen, welche beim Schmelzen mit Chlorzink das Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins liefern. Die in Rede stehenden Basen besitzen wechselnde Zusammensetzung; da sie nicht krystallisiren und ihre Salze ebensowenig, ist ihre Reindarstellung schwierig. Einmal wurde eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2$ isolirt. — Aehnlich verhalten sich die aus *Aldehyd* und *Anilin* entstehenden Basen. — Homologe des Chinaldins lassen sich in analoger Weise aus den Salzen mit Anilin homologer primärer aromatischer Basen durch Einwirkung von Aldehyd u. s. w. gewinnen.

O. Döbner und W. v. Miller (7) empfehlen zur *Darstellung* von *Chinaldin* 1½ Thl. Paraldehyd, 1 Thl. Anilin und 2 Thle. rohe Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Paraldehyd läfst sich auch durch Aldol, Glycol oder Acetal, die concentrirte Salzsäure durch andere concentrirte Mineralsäuren ersetzen. — Durch Zinn und Salzsäure wird

(1) Dingl. pol. J. **250**, 533. — (2) Ber. 1883, 1953. — (3) JB. f. 1882, 636. — (4) JB. f. 1882, 1092. — (5) JB. f. 1881, 622, 624; Deutsch. R. Pat. 20255. — (6) Ber. 1883, 2600. — (7) Ber. 1883, 2465.

Chinaldin zu *Tetrahydrochinaldin* $C_{10}H_{13}N$ = C_6H_4=[-NH-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-] reducirt, welches identisch mit der durch successives Nitriren und Reduciren aus Methylphenyläthylketon darstellbaren Base ist (1). Seine Salze geben in wässeriger Lösung mit Oxydationsmitteln blutrothe Färbungen. — *Methylhydrochinaldin* $C_{10}H_{12}N(CH_3)$ siedet unter 708 mm Druck bei 245 bis 248°; sein *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ist schwer löslich. Beim Erwärmen der Base mit Benzotrichlorid und Chlorzink entsteht ein smaragdgrüner Farbstoff; reines Chinaldin liefert unter gleichen Bedingungen keinen Farbstoff, wohl aber ein Gemisch von Chinolin und Chinaldin (Chinolinroth). — *Chinaldinjodmethyl* $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$ krystallisirt in citronengelben, bei 195° schmelzenden Nadeln. — Aus den Toluidinen stellten Döbner und v. Miller mittelst Aldehyd und Salzsäure folgende Methylchinaldine dar. *o-Methylchinaldin* $C_{11}H_{11}N$, siedet bei 252°; das *Chromat* $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$ und *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ sind in Wasser schwer löslich. — *Hydro-o-methylchinaldin* $C_{11}H_{15}N$, siedet bei 260 bis 262°; sein *salzs.* Salz ist in Salzsäure schwer löslich; das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in braunrothen, feinen Nadeln. Mit Eisenchlorid färben sich die Lösungen der Salze auch dieser Hydrobase blutroth. — *Methylhydro-o-methylchinolin* $C_{11}H_{14}(CH_3)N$ siedet bei 242 bis 245°. — *p-Methylchinaldin* $C_{11}H_{11}N$ krystallisirt in grofsen, nach Haushofer rhombischen Prismen, schmilzt bei 60° und siedet bei 266 bis 267°; es riecht stark nach Anis. Das *Chromat* $(C_{11}H_{11}N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ besteht aus eigelben Nadeln, das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{12}NCl)_2 \cdot PtCl_4$ aus feinen, fast farblosen Nadeln; das *Hydro-p-methylchinaldin* $C_{11}H_{15}N$ siedet bei 267°; Eisenchlorid färbt die Lösung seiner Salze roth. — *m-Methylchinaldin* $C_{11}H_{11}N$, farblose Nadeln, schmilzt bei 61° und siedet bei 264 bis 265°. Es riecht, wie auch die o-Verbindung, ähnlich wie Chinaldin. Sein *Chromat* $(C_{11}H_{11}N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ krystallisirt sehr gut; das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{12}NCl)_2 \cdot PtCl_4$ bildet kleine hellgelbe, schwer lösliche Nadeln. — Alle primären

(1) JB. f. 1881, 924.

aromatischen Basen scheinen sich in chinaldinartige Substanzen überführen zu lassen.

L. Knorr (1) untersuchte die Einwirkung von *Anilin* auf *Acetessigäther* (gleiche Moleküle) und fand, daſs schon bei gewöhnlicher Temperatur Umsetzung eintritt, wahrscheinlich unter Bildung von *Anilacetessigäther*: $C_6H_5N{=}C(CH_3){-}CH_2CO_2C_2H_5$. Erhitzt man dagegen das Gemisch einige Stunden unter Luftabschluſs auf 120° bis es anfängt sich dunkelgelb zu färben und trägt es dann in concentrirte Schwefelsäure ein, so scheidet sich, wenn nach einiger Zeit Alkali und Wasser zu der Lösung gesetzt werden, *γ-Oxy-α-Methylchinolin (Oxychinaldin)* $C_{10}H_9NO$ = $C_6H_4{=}[{-}N{=}C(CH_3){-}CH{=}C(OH){-}]$ als dicker Niederschlag aus. Intermediär bildet sich die freie *Anilacetessigsäure* $C_{10}H_{11}NO_2$ = $C_6H_5N{=}C(CH_3){-}CH_2CO_2H$, welche aus klaren Krystallen vom Schmelzpunkt 81° besteht. — Oxychinaldin krystallisirt in weiſsen Nadeln, die bei 222° schmelzen; es ist gleichzeitig Base und Säure; sein Natronsalz, Hydrochlorat, Sulfat und Chloroplatinat krystallisiren gut. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es *Chinaldin (α-Methylchinolin)* $C_{10}H_9N$.

O. Döbner und W. v. Miller (2) haben durch *Oxydation* von *Chinaldin* mit Chromsäure in schwefels. Lösung *Chinaldinsäure (α-Chinolincarbonsäure)* $C_{10}H_7NO_2 . H_2O$ = $C_6H_4{=}({-}N{=}C(CO_2H){-}CH{=}CH{-})$ erhalten. Sie krystallisirt in asbestähnlichen Nadeln, welche an der Luft verwittern und dann bei 156° schmelzen. Ihr salpeters. Salz löst sich in salpetersäurehaltigem Wasser nur schwer; das *salzs. Salz* $C_{10}H_7NO_2 . HCl . 2H_2O$ scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in groſsen Tafeln ab; das *Chromat* $(C_{10}H_7NO_2)_2 . H_2Cr_2O_7$ besteht aus rothen warzenförmigen Krystallaggregaten; das Pikrat ist schwer löslich, das *Chloroplatinat* $(C_{10}H_8NO_2Cl)_2 . PtCl_4$ bildet meſsbare tafelförmige Krystalle; das *Calciumsalz* $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2$ ist ein weiſser, das *Kupfersalz* $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu . 2H_2O$ ein blaugrüner mikrokrystallinischer Niederschlag; das *Silbersalz* $(C_{10}H_6NO_2Ag)$.

(1) Ber. 1883, 2593; vgl. JB. f. 1876, 753. — (2) Ber. 1883, 2472; vgl. JB. f. 1882, 1093.

($(C_{10}H_7NO_2 . NO_3H) . H_2O$ scheidet sich aus salpeters. Silbernitratlösung in seideglänzenden Nadeln ab. Wird Chinaldinsäure über 156° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Chinolin (1).

Dieselben (2) fanden, dafs *Chinaldine* R–C_9H_6N sich nur aus Aldehyden der Crotonreihe RCH=CHCHO darstellen lassen. Wenn Gemische von Acetaldehyd mit höheren Aldehyden, z. B. Butyraldehyd, auf Anilin bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so tritt nur ersterer, nach vorangegangener Condensation zu Crotonaldehyd, in Reaction. — *Zimmtaldehyd* C_6H_5–CH=CHCHO und *Anilin* vereinigen sich sehr leicht zu *Zimmtanilid* $C_{15}H_{13}N$, welches aus Alkohol in gelben, bei 109° schmelzenden Blättern krystallisirt; durch Alkalien und durch Wasser wird es in seine Generatoren zurückverwandelt; mit Salzsäure bildet es ein in gelben langen Nadeln krystallisirendes Salz. — *Phenylchinolin* $C_{15}H_{11}N$ = C_6H_4=[–CH=CH–C (C_6H_5)=N–] wird durch Erhitzen von Zimmtaldehyd (30 Thle.), Anilin und rauchender Salzsäure (je 20 Thle.) auf 200 bis 220° dargestellt. Es destillirt über 300° und krystallisirt aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Sein *Chloroplatinat* $(C_{15}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, gekrümmte gelbe Nadeln, ist auch in der Wärme in Wasser wenig löslich; das *Chromat* $C_{15}H_{11}N . Cr_2O_7H_2$ krystallisirt in goldgelben, schwer löslichen Blättchen. — Das gleiche *Phenylchinolin* hat offenbar E. Grimaux (3) durch Erhitzen von Zimmtöl mit *Nitrobenzol*, *Anilin* und concentrirter Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhalten, doch giebt Er ihm die Formel C_6H_4=[=C(C_6H_5)=CH–CH=N–] (4).

Zd. H. Skraup und A. Cobenzl (5) stellten *β-Naphtochinolin* $C_{13}H_9N$ aus *β*-Naphtylamin (28 Thle.), Nitrobenzol

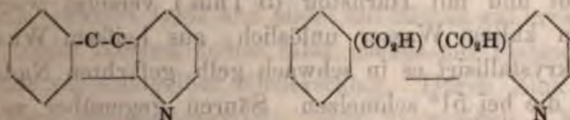
(1) Ueber Säuren, welche mit Chinaldinsäure isomer sind und wie diese die Carboxylgruppe im Pyridinkern enthalten, vgl. JB. f. 1874, 868; f. 1882, 1112; ferner diesen JB., Riedel, Carbonsäuren des Chinolins S. 1210 f. — (2) Ber. 1883, 1664. — (3) Compt. rend. **96**, 584. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1075 und diesen JB. S. 1310. — (5) Monatsh. Chem. **4**, 436 bis 479; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 1089; vgl. JB. f. 1881, 911.

(13 Thle.), Glycerin (50 Thle.) und englischer Schwefelsäure (40 Thle.) dar. Nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° versetzt man die Lösung mit dem dreifachen Volum Wasser, fügt Aetzkali (20 Thle.) hinzu und filtrirt von theerigen Massen ab. Dem alkalisch gemachten Filtrate wird dann das β-Naphtochinolin durch Aether entzogen. Es ist nahezu farblos, in Aether, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser schwierig löslich, mit Wasserdampf schwer flüchtig. Es schmilzt bei 90° und destillirt über 360° fast unzersetzt. Das *salzs. Salz* $C_{13}H_9N . HCl . 2H_2O$ krystallisirt in spröden weifsen Nadeln; das *Chloroplatinat* $C_{26}H_{18}N_2 . H_2Cl_6Pt . H_2O$ ist röthlichgelb und in Wasser schwer löslich; das *Chromat* $C_{26}H_{18}N_2 . H_2Cr_2O_7$ besteht aus einem krystallinischen Niederschlage; das *Pikrat* schmilzt bei 251 bis 252°, die *Jodmethyl*verbindung $C_{13}H_9N . CH_3J . 2H_2O$ bei 200 bis 205°. Durch Oxydation der Base mit verdünnten Kaliumpermanganatlösungen bei 40 bis 50° entsteht *β-Phenylpyridindicarbonsäure* $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(COOH)C_5H_3N(COOH)$ nach der Gleichung : $C_{13}H_9N + O_4 = C_{13}H_9NO_4$. Sie schmilzt bei 207°, krystallisirt aus Wasser in zackigen, unregelmäfsigen Gebilden, aus Alkohol in kurzen klaren Prismen; in Aether und Benzol löst sie sich nur schwierig. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol orangeroth. Gegen rauchende Salpetersäure zeigt sich die Säure beständig; mit Brom giebt sie ein Additionsproduct, aus dem sie sich sehr leicht wieder abscheiden läfst. Die lufttrockene Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das *Kaliumsalz* $C_{13}H_7K_2NO_4 . 3H_2O$ ist ein weifses krystallinisches Pulver; das *Kaliumsalz* $C_{13}H_8KNO_4 . 2H_2O$ besteht aus mikroskopischen Blättchen; das *Baryumsalz* $C_{13}H_7BaNO_4 . 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt in mikroskopischen Täfelchen; das *Silbersalz* $C_{13}H_8AgNO_4 . C_{13}H_9NO_4$ fällt beim Erkalten seiner Lösung in Blättchen aus. Ferner wurden dargestellt : die *Kupfersalze* $C_{13}H_7CuNO_4 . 4H_2O$ und $C_{13}H_7CuNO_4 . (C_{13}H_9NO_4)_2Cu$; das *salzs. Salz* $C_{13}H_9NO_4 . HCl$, das *Chloroplatinat* $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt . 2^1/_2 H_2O$. Bei 185° zerfällt die Dicarbonsäure sehr glatt in Kohlensäure und *β-Phenylpyridinmonocarbonsäure* $C_{12}H_9NO_2$, die in weifsen Nadeln vom Schmelz-

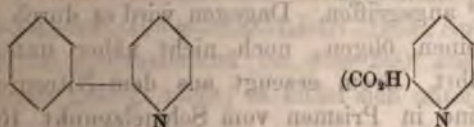
punkt 185° krystallisirt. Sie ist unzersetzt destillirbar; ihr *Calciumsalz* $(C_{12}H_8NO_2)_2Ca . 2H_2O$ und *Kupfersalz* $(C_{12}H_8NO_2)_2Cu . {}^1/_2 H_2O$ krystallisiren. Gegen Salpetersäure und selbst gegen Königswasser ist sie sehr beständig; durch wässerige Chromsäure dagegen wird sie zu Kohlensäure und *Nicotinsäure* $C_5H_4N . COOH$ oxydirt. — *β-Phenylpyridin* $C_{11}H_9N$ entsteht bei der Destillation von β-phenylpyridindicarbonsaurem Calcium mit Aetzkalk. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 273 bis 278°. Das *Pikrat* schmilzt bei 161 bis 163,5°; das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$ krystallisirt in lichtorangegelben Nädelchen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Base neben Kohlensäure und Benzoësäure *Nicotinsäure*. — *α-Naphtochinolinchromat* $(C_{13}H_9N)_2 . H_2Cr_2O_7 . x H_2O$ krystallisirt in langen gelben, *α-Naphtochinolinjodmethyl* $C_{13}H_9N . CH_3J . 2H_2O$ in schwach gelblichen Nadeln. Durch Oxydation des Naphtochinolins in eisessigs. Lösung mit Chromsäure entsteht *α-Naphtochinolinchinon* $C_{13}H_7NO_2$, dunkelorangegelb gefärbte Nadeln, die bei 205 bis 207° unter Zersetzung schmelzen. — *α-Phenylpyridindicarbonsäure* $C_{13}H_9NO_4$ wird aus dem Naphtochinolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt. Sie ist in Alkohol und Wasser weit schwieriger löslich wie die β-Säure; bei 200° färbt sie sich lichtblau, bei 236° ist sie geschmolzen und zersetzt sich unter lebhaftem Schäumen und Ausstoſsen dunkelblauer oder dunkelvioletter Dämpfe. Mit Salpetersäure scheint sie sich zu verbinden. Die Kaliumsalze konnten in analysirbarem Zustande nicht gewonnen werden; das *Calciumsalz* $C_{13}H_7CaNO_4 . 2H_2O$ krystallisirt in kleinen Täfelchen; das *Kupfersalz* $C_{13}H_7CuNO_4 . 4H_2O$ bildet violette Krystalle; das *Silbersalz* $C_{13}H_7Ag_2NO_4 . 1,5H_2O$ ist ein weiſser krystallinischer Niederschlag; die *salzs. Verbindung* $C_{13}H_9NO_4 . HCl$ setzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung als Krystallkruste ab; das *Chloroplatinat* $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt . 3H_2O$, orangegelbe, glänzende Blätter, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. — *α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure* $C_{13}H_7BrNO_4$ schieſst aus Alkohol in klaren Krystallkörnern an; sie schmilzt bei 204 bis 205° und wird durch kochendes Wasser zersetzt. — Beim Erhitzen scheint sich die

α-Phenylpyridindicarbonsäure nach der Gleichung : $2C_{13}H_9NO_4 = C_{24}H_{14}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$ unter Bildung eines leicht veränderlichen ketonartigen Körpers, der in reinem Zustande nicht gewonnen wurde, zu zersetzen (1). Wenn das Kalksalz derselben Säure mit Aetzkalk destillirt wird, so gehen *α-Phenylpyridin* $C_{11}H_9N$ und *α-Phenylpyridinketon* $C_{11}H_7NCO$ über : $2C_{13}H_9NO_4 = 3CO_2 + H_2O + C_{11}H_9N + C_{11}H_7NCO$. Das α-Phenylpyridin ist ein schwach gelbes, bei 268,5 bis 270,5° siedendes Oel; schwerer wie Wasser, in Wasser nicht löslich, löslich in Alkohol und in Aether. Es riecht angenehm; mit Wasserdampf verflüchtigt es sich etwas leichter wie β-Phenylpyridin. Sein *Pikrat* schmilzt bei 169 bis 172°; das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_9N)_2H_2Cl_6Pt . 2H_2O$ krystallisirt in hellorangegelben Nädelchen. — α-Phenylpyridinketon wird aus Alkohol in schwefelgelben weichen Blättern erhalten, welche bei 140 bis 142° schmelzen; der Siedepunkt liegt bei 315°. In kaltem Wasser, Alkohol, kalter Salzsäure löst es sich nur wenig. Sein Pikrat schmilzt bei 195 bis 199°; das *Chloroplatinat* $(C_{12}H_7NO)_2H_2Cl_6Pt$ besteht aus Prismen. Von Oxydationsmitteln wird das Keton nur schwierig und dann unter völliger Zersetzung angegriffen. — Durch Chromsäure wird α-Phenylpyridin zu *α-Pyridincarbonsäure* (Picolinsäure) oxydirt. — Die Constitution der besprochenen Verbindungen erläutern Skraup und Cobenzl durch nachfolgende Formeln :

α - Reihe :



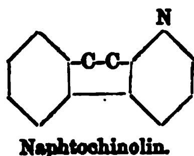
Naphtochinolin. Phenylpyridindicarbonsäure.



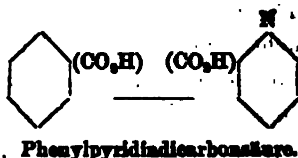
Phenylpyridin. Picolinsäure.

(1) Die im Original befindliche Gleichung ist unrichtig. *(K.)*.

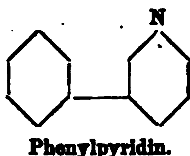
β-Reihe:



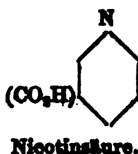
Naphtochinolin.



Phenylpyridindicarbonsäure.



Phenylpyridin.



Nicotinsäure.

C. Schotten (1) erhielt *Piperidinsäure* $C_4H_8O_2N$ durch(dation von *Piperylurethan* mit rauchender Salpetersäure. Hi entsteht eine ölige Masse $(C_4H_6O_2N)$-$CO_2C_2H_5$, die sich beim hitzen mit concentrirter Salzsäure über 100° in Kohlens Chloräthyl und Piperidinsäure umsetzt. Das *salzs.* Salz letzteren, $C_4H_9O_2N$. HCl, krystallisirt in derben, leicht lösli hygroskopischen Prismen, die sich von geringen Mengen Sal sehr leicht durch Platinchlorid reinigen lassen. Das *Chl platinat* der Piperidinsäure $C_8H_{18}O_4N_2$. 2 HCl . $PtCl_4$ besteht grofsen glänzenden Prismen. — Die Piperidinsäure besitzt k giftigen Eigenschaften. — *Nitrodehydropiperylurethan* ($(NO_2)N$-$COOC_2H_5$ wird erhalten, wenn man Piperylure (5 Thle.) in Salpetersäure (20 Thle.) einträgt, welche vo aufgekocht und mit Harnstoff (5 Thln.) versetzt worden Es ist in kaltem Wasser unlöslich; aus heifsem Wasser Alkohol krystallisirt es in schwach gelb gefärbten Nadeln Prismen, die bei 51° schmelzen. Säuren gegenüber zeigt dieses Urethan sehr beständig; von rauchender Salzsäure es erst über 100° angegriffen. Dagegen wird es durch Alk sehr leicht in einen öligen, noch nicht näher untersuc Körper übergeführt. Brom erzeugt aus dem Nitrourethan Eisessiglösung eine in Prismen vom Schmelzpunkt 157°

(1) Ber. 1883, 643; vgl. JB. f. 1882, 1084, 1091.

stallisirende Verbindung $C_8H_{13}BrO_3N(NO_2)$, die an Alkalien einen Theil ihres Broms sehr leicht abgiebt. — *Piperylmethylurethan*, $C_5H_{10}N-CO_2CH_3$, aus Piperidin und Chlorkohlensäuremethyläther bei Gegenwart von Kalihydrat dargestellt, ist ein farbloses, bei 201° siedendes Liquidum, welches sich gegen Salpetersäure ganz ähnlich wie die Aethylverbindung verhält. Das *Nitrodehydropiperylmethylurethan* $C_5H_7(NO_2)NCO_2CH_3$ besteht aus gelben, bei 103° schmelzenden Nadeln und giebt mit Brom eine Substanz, die bei 130° schmilzt und in welcher das Brom gleichfalls nur sehr locker gebunden ist. — *Piperylurethan* (1 Mol.) und *Brom* (1 Mol.) wirken in Eisessiglösung sehr leicht auf einander ein; das dabei entstehende *Bromhydroxyl-Bromdehydropiperylurethan* $C_{18}H_{13}Br_2O_3N$ krystallisirt in kurzen, glänzenden, verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 140°. Mit rauchender Salzsäure über 100° erhitzt scheint es Pyridin zu liefern. — Erwärmt man Piperylurethan mit einem Ueberschufs von Brom in Eisessiglösung, so entstehen *Dibrompyridin*, Pyridin und Piperidin.

A. W. Hofmann (1) liefs auf die Acetverbindung des *Piperidins*, welche sich sehr leicht beim Zusammengiefsen der Base mit Essigsäureanhydrid bildet, 2 Mol. *Brom* einwirken und erhielt dabei — neben Bromwasserstoff, Acetylbromid und dessen Substitutionsproducten — *Dibrompyridin* $C_5H_3Br_2N$ (Schmelzpunkt 112°, Siedepunkt 222°), *Monobrompyridin* C_5H_4BrN und *Pyridin*. Das Monobrompyridin siedet bei 173°, besitzt bei 10° das spec. Gewicht 1,632 und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Beim Kochen seines salzs. Salzes mit Platinchlorid entsteht ein schwefelgelber Niederschlag. Durch Zink und Salzsäure wird Monobrompyridin nicht angegriffen. Von seinen *Salzen* wurden analysirt das Chloroplatinat $2(C_5H_4BrN . HCl) PtCl_4$ und das Goldsalz $C_5H_4BrN . HCl . AuCl_3$. — Durch *Reduction* mit Jodwasserstoff bei über 300° aus *Pyridin* Piperidin darzustellen gelingt nicht; es bildet sich unter diesen Umständen

(1) Ber. 1883, 586; vgl. JB. f. 1879, 406; f. 1882, 1085; hier ist Z. 16 v. o. statt Dibrompiperidin *Dibrompyridin* zu lesen.

normales *Quintan* (Siedepunkt 35°). Die aus *Coniin* durch *Brom* entstandenen Basen $C_8H_{14}NH$ und $C_8H_{15}N$ (vgl. diesen Bericht: S. 621) geben bei der Reduction die Körper: $C_8H_{16}NH_2$, $C_8H_{17}NH_2$ und C_8H_{18}; bei sehr langem Erhitzen entsteht das *normale Octan* (Siedepunkt 123°) fast quantitativ. Aus *Tropidin* bildete sich bei der Reduction ein bei 95° siedender Kohlenwasserstoff neben einer Base, deren Platinsalz 30,97 Proc. Platin enthielt. — Auch *Collidin* scheint zu normalem Octan reducirt werden zu können.

Nach A. Ladenburg (1) setzen sich *salzs. Piperidin* und *Methylalkohol* bei 200° zu Methyläther, salzs. Methylpiperidin und Dimethylpiperidiniumchlorid um: $2 C_5H_{11}N . HCl + 5 CH_4O = (CH_3)_2O + C_5H_{10}(CH_3)N . HCl + C_5H_9(CH_3)_2N . HCl + 4 H_2O$. — Um Zersetzung des Dimethylpiperidins mit Chlorwasserstoff zu Chlormethyl und Methylpiperidin (2) und die oben angeführte Bildung des Dimethylpiperidins zu erklären, nimmt Ladenburg an, demselben komme eine durch nachstehende Formel angedeutete Constitution zu: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$; ferner, beim Behandeln mit Salzsäure entstehe zuerst eine mit Methylpiperidin isomere Base $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH(CH_3)$, welche sich aber sofort in Methylpiperidin umwandelt. Das *Piperylen* wäre alsdann ein Aethylen-propylen $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (3).

E. Schmidt (4) fand in entöltem *Cacao* und in *Trinidadcacao* neben Theobromin auch *Caffeïn*; durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Benzol, von welchem wesentlich Caffeïn aufgenommen wird, lassen sich beide Basen leicht von einander trennen.

Ueber die von E. Schmidt und H. Biedermann (5) dargestellten *Caffeïnsalze* wurde bereits berichtet (6).

Nach R. Maly und R. Andreasch (7) löst sich *Caffeïn*

(1) Ber. 1883, 2057; vgl. JB. f. 1881, 952. — (2) JB. f. 1881, 925. — (3) JB. f. 1881, 925. — (4) Ann. Chem. 217, 306; Arch. Pharm. [3] 21, 675. — (5) Arch. Pharm. [3] 21, 175. — (6) JB. f. 1881, 906. — (7) Monatsh. Chem. 4, 369; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 888; vgl. JB. f. 1882, 1089.

in Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach auf und wird dabei zum gröfsten Theile, bis zu ca. 85 Proc., in *Caffeïdincarbonsäure* verwandelt : $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_8H_{12}N_4O_3$. Auf Zusatz von essigs. Kupfer zu der mit Essigsäure neutralisirten Lösung scheidet sich sehr bald *caffeïdincarbons. Kupfer* $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Cu$ als hellblauer mikrokrystallinischer Niederschlag ab; aus diesem läfst sich durch Schwefelwasserstoff eine Lösung der Säure herstellen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum hinterbleibt letztere in weifsen, wawellitartigen, aus Nadeln bestehenden Gebilden; zur Reinigung löst man sie in Chloroform und scheidet sie durch Benzol wieder ab; das hierbei ausfallende Oel erstarrt während des Trocknens an der Luft. Diese Säure schmilzt unter Zersetzung; beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Kohlensäure und *Caffeïdin* : $C_8H_{12}N_4O_3 = C_7H_{12}N_4O + CO_2$; auf dieses Verhalten läfst sich eine sehr bequeme Darstellungsmethode des Caffeïdins gründen. — Caffeïdincarbons. *Calcium* $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Ca$, das *Baryum*salz und das *Zink*salz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Zn$ sind weifse, zum Theil vorübergehend syrupartige Massen; das *Cadmium*salz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Cd \cdot x H_2O$ und das *Mangan*salz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Mn$ krystallisiren gut; das *Silber*salz ist unbeständig, das *Blei*salz leicht löslich. Die *Quecksilberchlorid*verbindung $(C_8H_{11}N_4O_3)Hg \cdot 2HgCl_2$ besteht aus einem voluminösen weifsen Niederschlage. — *Theobromidincarbonsäure* und *Theobromidin* liefsen sich auf ähnliche Weise wie die Caffeïnderivate nicht darstellen (vgl. S. 1334).— *Theobrominnatrium* ist eine weifse, leicht lösliche Masse; durch Kohlensäure wird es sehr leicht zerlegt; seine Lösung giebt mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Chlorzink weifse Niederschläge. *Theobrominbaryum* $(C_{14}H_{14}N_8O_4)Ba$ ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich; bei schnellem Abkühlen der heifsen Lösung erstarrt dieselbe zu einer klaren steifen Gallerte, bei langsamem Erkalten setzt sich das Salz als ein Haufwerk feiner Nadeln ab. — *Caffeïdin* wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und *Dimethyloxamid* oxydirt : $C_7H_{12}N_4O + 2H_2O + 3O = 2CO_2 + NH_3 + NH_2CH_3 +$

Wasser und Methylamin zerlegt; Brom erzeugt aus ihm ein Additionsproduct, welches beim Behandeln mit Wasser in Methylamin, Cholestrophan und *Allocaffeïn* $C_8H_9N_3O_5$ (1) zerfällt. Letzteres wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und *Methylcaffursäure* (Schmelzpunkt 161°) gespalten. — Salzsäure und Kaliumchlorat verwandeln Caffeïnmethylhydroxyd in Dimethylalloxan, Allocaffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin (2); Kaliumdichromat und Schwefelsäure bewirken die Bildung von Cholestrophan, Kohlensäure, Ameisensäure und Methylamin. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 erzeugt Methylamin, Cholestrophan und Kohlensäure.

Nach E. Fischer und L. Reese (3) lassen sich die früher (4) beschriebenen *Caffeïnderivate* bequemer darstellen, wenn man vom *Chlorcaffeïn* und nicht vom Bromcaffeïn ausgeht. Das erstere läfst sich sehr leicht durch Einleiten von trockenem Chlor in eine siedende Lösung von Caffeïn in trockenem Chloroform erhalten; nach Aufhören der Salzsäureentwickelung destillirt man das Chloroform ab, trocknet das rückständige Chlorcaffeïn und kocht es dann mit wenig Wasser aus. — *Diäthoxyhydroxycaffeïn* wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure zu Hydroxycaffeïn reducirt, durch Phosphoroxychlorid in eine krystallisirende Substanz wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}ClN_4O_4 = C_8H_9N_4O_2(OH, OC_2H_5)Cl$ verwandelt, welche sich mit Alkohol zu Diäthoxyhydroxycaffeïn, mit Wasser zu Dimethylalloxan umsetzt. — Bei Destillation von *Amalinsäure* $C_{12}H_{14}N_4O_8$ entsteht neben anderen Producten die in Wasser schwer lösliche *Desoxyamalinsäure* $C_{12}H_{14}N_4O_6$, welche bei 260° schmilzt, von Chloroform und Eisessig leicht, von Alkohol und Aether schwer gelöst wird, zum Theil unzersetzt destillirt und durch Salpetersäure vollständige Zersetzung, wesentlich zu Dimethylalloxan, erleidet. Chromsäure oxydirt die Desoxy-

(1) *Allocaffeïn* entsteht zuweilen als Nebenproduct bei der Darstellung von Diäthoxyhydroxycaffeïn; es schmilzt bei 198° und ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich (JB. f. 1881, 903; f. 1882, 1087). — (2) JB. f. 1881, 906. — (3) Ann. Chem. 221, 336. — (4) JB. f. 1882, 1087.

amalinsäure zu Dimethylparabansäure (Cholestrophan). — *Bromguanin*, $C_5H_4N_5OBr$, wird durch Eintragen trockenen und gepulverten Guanins in die zehnfache Menge Brom dargestellt. Nach 12 Stunden erwärmt man, schliefslich eine Stunde hindurch auf 140 bis 150°, behandelt hierauf den Rückstand mit schwefliger Säure und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um. Bromguanin ist weifs, krystallinisch, es zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen. Mit Mineralsäuren bildet es krystallisirende Salze. Das *salzs.* Salz, $C_5H_4N_5OBr . HCl$, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur seine Salzsäure. Auch mit Metalloxyden bildet Bromguanin Salze; in Alkalien und Ammoniak löst es sich auf. Wird sein trockenes Blei- oder Silbersalz bei 100° mit Jodmethyl behandelt, so tritt vollständige Zersetzung ein. Salpetrige Säure führt das Bromguanin in *Bromxanthin* $C_5H_3N_4O_2Br$ über, welches sich auch durch Bromiren von Xanthin gewinnen läfst. Aus ammoniakalischer Lösung wird es durch Schwefelsäure als weifser krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

E. Schmidt (1) hat nachgewiesen, dafs *Xanthin* $C_5H_4N_4O_2$ bei 220 bis 230° durch Salzsäure in ganz ähnlicher Weise zerlegt wird, wie Caffeïn (Trimethylxanthin) und Theobromin (Dimethylxanthin); es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak und Glycocoll: $C_5H_4N_4O_2 + 6 H_2O = 2 CO_2 + CH_2O_2 + 3 NH_3 + CH_2(NH_2)CO_2H$. Gegen Barytwasser dagegen zeigt sich Xanthin viel widerstandsfähiger wie die anderen beiden Alkaloïde; selbst bei längerem Kochen wird es von demselben nur sehr wenig angegriffen (vgl. S. 1334).

A. Étard (2) gewann ein *Hydronicotin* $C_{10}H_{16}N_2$ neben geringen Mengen von *Hydrocollidin* (Siedepunkt 205°) durch 10stündiges Erhitzen von *Nicotin* mit *Jodwasserstoffsäure* und rothem *Phosphor* auf 260 bis 270°. Es siedet bei 263 bis 264°, besitzt bei 17° das spec. Gewicht 0,993 und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. In wässeriger Lösung von der Concentration 13,7 zeigt es das spec. Dre-

(1) Ann. Chem. **217**, 308. — (2) Compt. rend. **97**, 1218.

hungsvermögen $[\alpha]_D = 15^0 40'$. Sein *Chloroplatinat* $C_{10}H_{14}N_2 . 2HClPtCl_4 . H_2O$ ist schwerlöslich. Mit Eisenchlorid und -chlorür, Quecksilberchlorid, Kaliumdichromat und Goldchlorid geben die Salze dieser Base keine Niederschläge. — Durch Oxydation von *Nicotin* mit *Quecksilberoxyd* bei 240° entsteht *Oxytrinicotin* $(C_{10}H_9N_2)_3O_2$. Das Product der Einwirkung wird in Salzsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach nochmaliger Filtration scheidet man die Base durch Alkali ab. Sie ist braun, flockig; ebenso ihr *Chloroplatinat* $(C_{10}H_9N_2)_3O_2 . 2PtCl_4H_2 . 8H_2O$. Étard glaubt, dieselbe besitze eine ähnliche Constitution wie das Thiotetrapyridin (1).

Nach O. Bernheimer (2) siedet *Sparteïn* $C_{15}H_{26}N_2$ unter 20 mm Druck bei 180 bis 181°; in 96 procentigem Alkohol gelöst zeigt es bei 26° und der Concentration 23,88 die specifische Drehung $[\alpha]_\gamma = -14{,}6$. Gegen Salzsäure ist es noch bei 200° beständig, bei höherer Temperatur wird es dagegen zum Theil verkohlt. Bromderivate liefsen sich in analysirbarem Zustande nicht gewinnen; ein Polyjodid $C_{15}H_{26}N_2J_3$ läfst sich durch Zusammenfügen ätherischer Lösungen der Componenten leicht erhalten; aus Alkohol krystallisirt es in grünen Nadeln, durch Alkali wird aus ihm Sparteïn regenerirt. Bei der Oxydation von Sparteïnsulfat mit Kaliumpermanganat entstehen Fettsäuren und eine *Pyridinmonocarbonsäure*, welche durch Ueberführen in Pyridin als solche erkannt wurde.

A. Ladenburg (3) veröffentlichte Seine, zum Theil gemeinschaftlich mit Anderen ausgeführten Untersuchungen über das *Atropin* und dessen *Derivate* ausführlicher (4).

G. Merling's (5) Arbeiten über *Tropin* wurden bereits besprochen (6). — Aus *α-Methyltropin* entsteht bei der Destillation nicht Trimethylamin, sondern, wie auch bereits aus La-

(1) JB. f. 1879, 789; f. 1880, 951; f. 1881, 1066. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 451. — (3) Ann. Chem. 217, 74 bis 149. — (4) JB. f. 1879, 719, 821; f. 1880, 872, 986, 992; f. 1881, 816, 833, 950; f. 1882, 1096. — (5) Ann. Chem. 216, 329. — (6) JB. f. 1881, 953; f. 1882, 1095.

denburg's Angaben hervorging (1), Dimethylamin. — Wird *Tropin* mit Kaliumpermanganat erwärmt, bis letzteres sich nicht mehr entfärbt, so bilden sich nur Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak. Zur Darstellung von *Tropigenin* verwendet man auf 1 Thl. Tropin 2 bis 2,25 Thle. Kaliumpermanganat und 0,5 Thl. Kalihydrat. — Die zweibasische Säure $C_8H_{13}NO_4$, welche durch Oxydation von Tropin mit Chromsäure entsteht, nennt Merling *Tropinsäure*. — Schliefslich giebt Derselbe folgende Formeln: für das *Tropin* [-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH(OH)-CH_2-CH-N(CH_3)-] und für das *Tropidin* [-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH=CH-CH-N (CH_3)-].

Nach A. Ladenburg (2) kommt der früher (3) als *Hydrotropin* beschriebenen Verbindung nicht die Formel $C_8H_{17}NJ_2$, sondern $C_8H_{15}NJ_2$ zu und schlägt Er jetzt für sie den Namen *Tropinjodür* vor. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird sie leicht zu *Hydrotropidin* $C_8H_{15}N$ reducirt, welches bei 167 bis 169° siedet. Diese Base, deren Dampfdichte der angeführten Formel entspricht, löst sich in kaltem Wasser viel leichter wie in warmem; ihr spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,9366, bei 15° 0,9259. Das *salzs. Salz* $C_8H_{15}N$. HCl bildet weifse zerfliefsliche Krystalle; das *Chloroplatinat* ($C_8H_{15}N$. HCl)$_2$. $PtCl_4$ krystallisirt in orangegelben Tafeln; auch *Sulfat, Chromat* und *Goldchloriddoppelsalz* krystallisiren. Nach Ladenburg ist das Hydrotropidin vielleicht *Methyl-Tetrahydroäthylpyridin* $C_5H_7(C_2H_5)NCH_3$.

Nach P. C. Plugge (4) findet sich in *Epicauta ruficeps*, entgegen den Angaben von Groneman und Verschooff (5), kein *Strychnin*.

Nach Hanriot und Blarez (6) erhält man Niederschläge, wenn man concentrirte oder gesättigte Lösungen von *Strychninsalzen* mit Säuren versetzt. Ein Ueberschufs an Säure kann den Niederschlag wieder auflösen, Wasser ihn dann von Neuem

(1) JB. f. 1881, 955. — (2) Ber. 1883, 1408. — (3) JB. f. 1882, 950. — (4) Rec. Trav. chim. **2**, 350 (Ausz.). — (5) Vgl. diesen Bericht, Thierchemie. — (6) Cor **96**, 1504.

hervorrufen. Aus einer gesättigten Lösung von Strychninsulfat scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure fast alles Strychnin als saures Sulfat $C_{22}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4$ ab; bei 14° bleiben nur 1,13 pro Mille Strychnin in Lösung. Aus der Lösung des salzs. Strychnins fallen auf Zusatz von Salzsäure Nadeln des neutralen Salzes $C_{22}H_{22}N_2O_2 . HCl . 1^1/_2 H_2O$ aus; hier bleiben 4,13 Prom. Strychnin in Lösung. Aehnlich verhalten sich die Salze des *Dinitro-* und *Diamidostrychnins* (vgl. S. 1341). — Auf eine Mittheilung von P. Crespi (1) über die *Löslichkeit des Strychnins* sei verwiesen.

Hanriot (2), S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (3) sowie P. C. Plugge (4) haben *Strychnin* mit Kaliumpermanganat oxydirt. Ersterer arbeitete mit dem salzs. Salze und liefs die Oxydation in der Kälte vor sich gehen; die Lösung der durch Alkohol von Chlorkalium und kohlens. Kalium getrennten Salze organischer Säuren versetzte Er mit Kupfersulfat und zerlegte das sich ausscheidende Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff; so erhielt Er eine *Säure* $C_{11}H_{11}NO_3 . H_2O$, welche in Wasser und Aether unlöslich ist. Das *Silbersalz* $C_{11}H_{10}Ag NO_3 . H_2O$ ist in Wasser wenig löslich. — Hoogewerff und van Dorp oxydirten bei 90 bis 100° und erhielten neben Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure eine bei 194 bis 195° unter Zersetzung schmelzende Säure. — Plugge hat zwar unter etwas anderen Bedingungen wie Hanriot gearbeitet, aber doch dieselbe Säure, die Er *Strychninsäure* nennt, erhalten. Sie ist braun, amorph, giebt mit den üblichen Alkaloïdreagentien keine Fällungen und besitzt weder bittern Geschmack noch giftige Eigenschaften. Eine Lösung von Dichromat in concentrirter Schwefelsäure wird durch Strychninsäure rothviolett gefärbt. Exacte analytische Daten liegen über diese Säure bis jetzt nicht vor.

Nach A. Beckurts (5) ist *ferricyanwasserstoffs. Strychnin*

(1) Rev. chim. med. farm. **1**, 8. — (2) Compt. rend. **96**, 1671. — (3) Rec. Trav. chim. **2**, 179. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 641; Chem. News **4**, 207; Rec. Trav. chim. **2**, 270 (Ausz.). — (5) Chem. Centr. 1883, 612 (Ausz.).

ein gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, gut krystallisirender Körper; *ferrocyanwasserstoffs. Strychnin* besteht aus schwer löslichen weifsen Nadeln, die sich an der Luft unter Verwandlung in das ferricyanwasserstoffs. Salz gelb färben. Nebenher entsteht bei dieser Oxydation ein *Oxystrychnin* $C_{21}H_{22}N_2O_3$, welches bequemer durch Einwirkung von Brom auf eine heifse wässerige Lösung des Ferrocyanstrychnins dargestellt werden kann. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Ferricyanstrychnin ab und scheidet durch Natron das Oxystrychnin aus. Es krystallisirt aus Weingeist in harten, aus Nadeln bestehenden Krusten; sein *salzs. Salz* hat die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_3 . HCl$; sein *Chloroplatinat* ist ein gelblichweifses krystallinisches Pulver.

Hanriot (1) erhielt das salpeters. Salz eines *Dinitrostrychnins*, als Er Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure mit der Vorsicht auflöste, dafs die Temperatur dabei -5^0 nie überstieg und dann die Lösung in kaltes Wasser eingofs. Aus dem in Blättchen krystallisirenden Nitrate wird durch Ammoniak *Dinitrostrychnin* $C_{22}H_{20}N_2O_2(NO_2)_2$ abgeschieden Es ist in Alkohol und heifsem Wasser löslich; aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen. Bei 202° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen; in der Wärme, vorzüglich bei Gegenwart von Ammoniak, ist es ziemlich unbeständig. Seine *Salze* lösen sich in Wasser schwer, in concentrirten Säuren leicht; aus letzteren scheiden sie sich auf Zusatz von Wasser, vorzüglich wenn die Gefäfswandungen gerieben werden, krystallinisch ab. Hanriot glaubt, hierauf einen *Nachweis* von *Strychnin* in stark gefärbten Substanzen gründen zu können; man behandelt letztere mit etwas rauchender Salpetersäure, fügt dann wenig Wasser hinzu und reibt mit einem Glasstab, wobei sich das Dinitrostrychninnitrat als Krystallpulver absetzen soll. Das *salzs. Salz* krystallisirt aus Wasser in Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure erhält man aus der Dinitroverbindung in üblicher Weise ein *Diamidostrychnin* $C_{22}H_{20}N_2O_2(NH_2)_2$, welches aus Chloroform in Prismen kry-

(1) Compt. rend. **96**, 585.

stallisirt. Es zersetzt sich bei 225°; in Wasser ist es wenig, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Mit Schwefelsäure und Dichromat giebt es eine Blaufärbung erst nach Zusatz von Wasser, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Hypochloritlösung einen grünen Niederschlag, der sich in Salzsäure, je nach deren Menge, mit grüner, blauer oder violetter Farbe löst. — Ein von dem beschriebenen verschiedenes *Dinitrostrychnin* hatten früher A. Claus und R. Glafsner (1) erhalten, indem Sie *salpetrige Säure* in eine alkoholische Lösung von *Strychnin* oder Strychninnitrat einleiteten, oder eine solche Lösung mit concentrirter Salpetersäure kochten. Hierbei entsteht ein salpeters. Salz, $C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2 . HNO_3$, ein gelbes Pulver, welches sich aus Aceton in warzenartigen Aggregaten abscheidet. In Wasser, Aether, Chloroform u. s. w. ist es fast gar nicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Das *Dinitrostrychnin* krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die sich am Licht dunkler färben und bei 226° schmelzen. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich; sein *Chloroplatinat* ist ziemlich zersetzlich. Am reinsten erhält man die Verbindung, wenn bei ihrer Darstellung mit salpetriger Säure das Wasser vollständig ausgeschlossen war. — Wenn Salpetersäure auf wässeriges Strychnin nitrirend wirkt, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung *Kakostrychnin*, $C_{21}H_{22}(NO_2)_2N_2O_4$, welches aus Salpetersäure in goldgelben Nadeln oder Tafeln krystallisirt. In Aether, Alkohol, Benzol u. s. w. löst es sich fast nicht, in Alkohol und Wasser nur schwer. Es löst sich in wässeriger Kalilauge mit rother, in alkoholischer mit violetter Farbe; durch Reduction des Kakostrychnins entstehen farblose Lösungen, die sich an der Luft ungemein schnell roth färben. — Dem von Claus und Glafsner verarbeiteten Strychnin kam die Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ zu; Sie glauben, dafs *Strychnin verschiedener Herkunft* eine entsprechend den Formeln $C_{21}H_{22}N_2O_2$ und $C_{22}H_{22}N_2O_2$ wechselnde *Zusammensetzung* haben könne.

(1) Ber. 1881, 773.

Hanriot (1) zeigte, dafs die Sonnenschein'sche Verwandlung von *Brucin* in *Strychnin* (2) wahrscheinlich auf Anwendung unreinen Brucins beruht. Aus reinem Brucin läfst sich durch Salpetersäure in der von Sonnenschein angegebenen Weise Strychnin nicht gewinnen; behandelt man dagegen Gemenge von Strychnin und Brucin, welche die Strychninreaction mit Schwefelsäure und Dichromat nicht mehr zeigen, in gelinder Wärme mit Salpetersäure, so gelingt es dann sofort, in der erhaltenen Masse Strychnin durch die angegebene Probe nachzuweisen. Selbst ein Gemisch gleicher Theile Brucin und Strychnin giebt mit Dichromat-Schwefelsäure die Strychninreaction nicht mehr; ähnlich hindernd wie Brucin wirken Methylalkohol, Morphin, Chinin auf diese Reaction.

Nach W. A. Shenstone (3) wird *Brucin* von alkalischen Oxydationsmitteln entweder zu Kohlensäure und Oxalsäure, oder zu amorphen Substanzen oxydirt. Aehnlich verhält sich *Strychnin*, wenngleich sich dieses etwas widerstandsfähiger erweist. — Bei 130 bis 140° wird Brucin durch concentrirte Salzsäure (7 bis 15 Thle.) unter Abspaltung von Chlormethyl angegriffen und unter Bildung einer ungemein schnell sich verändernden Base. Auch Jodwasserstoff erzeugt bei 100° aus Brucin Substanzen, die an der Luft nicht beständig sind. — Beim Erhitzen von Strychnin mit Salzsäure bildet sich in geringer Menge Kohlensäure.

F. Florio (4) bestimmte die *Löslichkeit* des *Morphins* in verschiedenen Alkoholen, in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur, bei 56° und 78°; ferner stellte Er die folgenden *Salze* des Morphins dar. *Monochloressigs. Morphin* $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_3ClO_2$; *dichloressigs. Morphin* $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_2Cl_2O_2 . {}^1/_2 H_2O$, fast durchsichtige und farblose Krystalle; *trichloressigs. Morphin* $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2Cl_3HO_2 . 1^1/_2 H_2O$; *monobromessigs. Morphin*; *trichlormilchs. Morphin* $C_{17}H_{19}NO_3 . CCl_3CH(OH)CO_2H . 5 H_2O$; *phenylessigs. Morphin*

(1) Compt. rend. **97**, 267; J. pr. Chem. [2] **28**, 383 (Ausz.). — (2) JB. f. 1875, 777. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 101. — (4) Rev. chim. farm. **1**, 214.

$C_{17}H_{19}NO_3 . C_6H_5C_2H_3O_2$; dieses schmilzt bei 92°. Alle diese Salze sind sehr leicht löslich, können aber krystallisirt erhalten werden; *phtals.* und *bernsteins. Morphin* dagegen krystallisiren nicht.

L. Barth und H. Weidel (1) oxydirten *Morphin* mit Kaliumpermanganat und mit Arsensäure, ohne jedoch zu definitiven Resultaten zu gelangen. Ersteren Falls bildet sich eine syrupöse Säure, welche amorphe Salze liefert; ihr Kupfersalz löst sich in der Hitze viel weniger wie in der Kälte. Bei der Destillation mit Aetzkalk bildeten sich aus der Säure pyridinartig riechende Basen. — Mit Kalihydrat bei ziemlich hoher Temperatur verschmolzen, liefert Morphin, neben noch nicht untersuchten Producten, Methylamin und *Protocatechusäure* $C_6H_3(OH)_2CO_2H$. Letztere entsteht auf gleiche Weise auch aus *Narceïn*, *Narcotin* und *Thebaïn*. — Aus *Tetrahydrocinchomeronsäure* (2) entstand beim Schmelzen mit Aetzkali keine aromatische Verbindung, aus *Cinchomeronsäure* (3) keine basische Substanz.

C. Hesse (4) beschrieb einige *Aether* des *Morphins* und schlug für substituirte Morphine eine Nomenclatur vor, welche an folgendem Beispiel erörtert sein mag. Wenn im Morphin Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch Methyl ersetzt ist, so sollen die dadurch entstandenen Verbindungen : Methylmorphin, Dimethylmorphin genannt werden; andernfalls : Morphinmethine (5). — Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Morphin bildet sich wasserfreies *Diacetylmorphin* (6) vom Schmelzpunkt 169°. In analoger Weise wird *Dipropionylmorphin* $C_{17}H_{17}(C_3H_5O)_2NO_3$ dargestellt, welches völlig amorph, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser wenig löslich ist. Sein *Chloroplatinat* besteht aus einem blaſsgelben, flockigen

(1) Monatsh. Chem. **4**, 700. — (2) JB. f. 1882, 1111. — (3) JB. f. 1882, 886, 1080. — (4) Ann. Chem. **222**, 203. — (5) Zweckmäſsiger führt man wohl auch hier die bei den Phenolen übliche Bezeichnungsweise ein und nennt erstere Verbindungen Morphinmethyl- resp. Morphindimethyläther, die anderen Methylmorphine. *(K.)*. — (6) JB. f. 1875, 760.

Niederschlage von der Zusammensetzung $[C_{17}H_{17}(C_3H_5O)_2NO_3]_2 . PtCl_6H_2$. — Ueber die Einwirkung von *Methyljodid* auf *Morphin* wurde bereits berichtet (1). Nachzutragen bleibt, dafs *Morphinmethylchlorid* und dessen *Chloroplatinat* die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3 . CH_3Cl . 2 H_2O$ und $[C_{17}H_{19}NO_3CH_3]_2PtCl_6 . H_2O$ besitzen. Aus ersterem läfst sich mit Essigsäureanhydrid *Acetylmorphinmethylchlorid* $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3 . HCl$ darstellen, welches sich mit Jodkalium zu dem entsprechenden, in weifsen kurzen Prismen krystallisirenden Jodid umsetzt. — *Propionylcodeïn* $C_{17}H_{17}(CH_3, C_3H_5O)NO_3$ ist vollkommen amorph; mit eisenchloridhaltiger Schwefelsäure giebt es eine blaue Lösung. Von seinen *Salzen* wurden analysirt das *Chlorid* $C_{17}H_{17}(CH_3, C_3H_5O)NO_3 . HCl . 2 H_2O$, das wasserfreie *Chloroplatinat*, das *Jodid* (+ H_2O) und das neutrale *Oxalat* (+ $3 H_2O$). — *Codeïnmethyljodid* $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 . CH_3J$ krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 2 Mol. Krystallwasser; das entsprechende *Chlorid* (+ H_2O), *Chloroplatinat* (+ $3 H_2O$) und neutrale *Sulfat* (+ $4 H_2O$) krystallisiren gut. Die freie Base, *Codeïnmethylhydroxyd*, wurde nicht in reinem Zustande erhalten. *Acetylcodeïnmethylchlorid* $C_{17}H_{17}(CH_3, C_2H_3O)NO_3 . CH_3Cl$, wasserfrei oder mit 2 Mol. Wasser krystallisirend, entsteht aus Codeïnmethylchlorid und Essigsäureanhydrid schon bei 85°; sein Chloroplatinat ist wasserfrei. — Aus Codeïnmethyljodid wird, vorzüglich in der Wärme, durch Basen der Körper abgeschieden, den Hesse früher als *β-Methylmorphin*, dann als *Dimethylmorphinäther* (2), Grimaux (3) als *Methylcodeïn* (Methocodeïn) beschrieben hat. Hesse bestätigt jetzt die Angaben des Letzteren und nennt nun die Substanz *Methylmorphimethin*. Von den *Salzen* analysirte Er das Chlorhydrat $C_{17}H_{17}(CH_3, OCH_3, O_2N) . HCl . 2 H_2O$ und das Chloroplatinat (+ H_2O). *Acetylmethylcodeïn (Acetylmethylmorphimethin)* $C_{17}H_{16}(CH_3, C_2H_3O, OCH_3)NO_2$ schmilzt bei 66°; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe; von Alkohol und Aether wird es leicht, von Wasser nur schwierig

(1) JB. f. 1881, 931; f. 1882, 1102. — (2) JB. f. 1881, 931; f. 1882, 1102. — (3) JB. f. 1881, 930.

aufgenommen. Das *salzs. Salz* (+ $^1/_2 H_2O$), das *Chloropl* (+ $4 H_2O$), das *Nitrat* (+ $3 H_2O$), das neutrale *Sulfat* (+ krystallisiren gut. — *α-Methylcodeïnmethyljodid* $C_{17}H_{11}$ $OCH_3)O_2N . CH_3J . ^1/_2 H_2O$ krystallisirt in farblosen abgestumpften Prismen; das entsprechende *Chlorid* kryst nicht; das *Chloroplatinat* $[C_{17}H_{17}(CH_3, OCH_3)O_2N . CH_3]_2$ $8 H_2O$ ist ein gelber amorpher Niederschlag. Durch Einwi von Essigsäureanhydrid auf das Chlorid entsteht sehr leic Acetylderivat $C_{17}H_{16}(CH_3, OC_2H_3, OCH_3)O_2N . CH_3Cl . 2^1/$ welches bei 100° 2 Mol. Wasser verliert; das entsprechende C platinat (+ $4 H_2O$) ist ein gelber krystallinischer Niederschl Ein *β-Methylcodeïnmethyljodid* erhielt Hesse, als Er die L der *α*-Verbindung mit Kali- oder Natronlauge erhitzte; e stallisirt wasserfrei, ist bedeutend weniger löslich als das Is und liefert ein krystallisirendes *Chlorid* $C_{17}H_{17}(CH_3, OCH_3)$ $CH_3Cl . ^1/_2 H_2O$, welches erst bei 120 bis 130° wasserfrei Aufserdem wurden untersucht das *Chloroplatinat* (+H_2O) u neutrale *Sulfat* (wasserfrei). Die entsprechende Base kryst in Blättchen. Das *Acetyl*derivat des Chlorids ist amorph *Chloroplatinat* desselben $[C_{17}H_{16}(CH_3, OCH_3, OC_2H_3)NO_2 .$ $PtCl_6 . 3 H_2O$ gelb, pulverig. — Auf theoretische Betracht über die Functionen bei Hydroxylgruppen im Morphi verwiesen.

Nach O. Hesse (1) ist das von Polstorff und Bro mann (2) dargestellte *Oxydimorphin* in der That mit *P morphin* identisch (3); letzterem kommt aber die Formel $C_{17}H_1$ zu. Es krystallisirt mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, bei 130° wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch. seine Salze zeigen die Eingenthümlichkeit, mit wechsel Wassergehalt zu krystallisiren; so wurde das neutrale *Salz* $C_{17}H_{17}NO_3 . HCl$ mit 1 bis 4, das *basische* salzs. $(C_{17}H_{17}NO_3)_2HCl$ mit 6 und 8, das *Sulfat* $(C_{17}H_{17}NO_3)_2S$ ebenfalls mit 6 und 8 Mol. Wasser erhalten. Ferner

(1) Ann. Chem. **222**, 234. — (2) JB. f. 1880, 955. — (3) 1867, 521.

Hesse die folgenden Salze dar: das *Chloroplatinat* $(C_{17}H_{17}NO_3)_2 . PtCl_6H_2 . 8 H_2O$; das Chromat $(C_{17}H_{17}NO_3)_2 . Cr_2O_7H_2 . 6 H_2O$, welches bei 80° nur 4 Mol. Wasser verliert; das *Oxalat* $(C_{17}H_{17}NO_3)_2 . C_2O_4H_2$ mit 6 oder $8 H_2O$; das saure *Tartrat* $(C_{17}H_{17}NO_3) . C_4H_6O_6 . 6 H_2O$. — *Diacetylpseudomorphin* $C_{17}H_{15}(C_2H_3O)_2NO_3 . 4 H_2O$ besteht aus farblosen glatten Prismen; es schmilzt bei 276°; sein *Chloroplatinat* $[C_{17}H_{15}(C_2H_3O)_2NO_3]_2 . PtCl_6H_2 . 6 H_2O$ ist ein blafsgelber flockiger Niederschlag.

G. Goldschmiedt (1) oxydirte *Papaverin* mit Kaliumpermanganat und erhielt dabei neben Ammoniak eine syrupöse Säure, welche der durch Oxydation aus Morphin gewonnenen (vgl. Seite 1344) sehr ähnlich war. Beim Schmelzen des Papaverins mit Kalihydrat entstanden neben noch nicht näher untersuchten Körpern Methylamin, *Dimethylhomobrenzcatechin* $CH_3C_6H_3(OCH_3)_2$ (2), Oxalsäure und *Protocatechusäure*. Die zwei zuerst genannten Verbindungen scheinen sich auch bei Destillation des Alkaloïds mit Aetzkalk und Zinkstaub zu bilden. — Ein Acetylpapaverin konnte nicht dargestellt werden. — Salzsäure wirkt bei 130° auf Papaverin unter Entwicklung von Chlormethyl. — Auf die noch sehr unvollständigen Angaben über Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure, Natriumamalgam, Barytwasser auf Papaverin sei verwiesen.

G. Mazzara (3) hat *monochloressigs. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_2ClCO_2H . 2^1/_2 H_2O$ und *dichloressigs. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CHCl_2CO_2H . 2 H_2O$ dargestellt; sie bestehen aus weifsen Krystallen.

Nach C. H. Wood und E. L. Barret (4) vereinigen sich *Chinin* und *Chinidin* zu den in Aether und Alkohol schwer löslichen Verbindungen $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2^1/_2 H_2O$, $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3H_2O$. In Benzol liefern sie den gleichfalls schwer löslichen Körper $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 H_2O . C_6H_6$. — Aus Benzol krystallisirt Chininhydrat gleichfalls benzolhaltig, ungefähr von der Zusammensetzung $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 H_2O . C_6H_6$; bei nochmaligem Umkry-

(1) Monatsh. Chem. 4, 704. — (2) JB. f. 1881, 548. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 525. — (4) Chem. News 48, 4.

stallisiren aus trockenem Benzol dagegen werden wasserfreie Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6$ erhalten. — *Cinchonidin* vereinigt sich mit Benzol zu $C_{20}H_{24}N_2O . C_6H_6$. — Auf die verschiedene Löslichkeit und das verschiedene Aussehen dieser Benzolverbindungen gründen Wood und Barret eine *Methode zum Nachweis* von *Cinchonidin* neben *Chinin*.

Zd. H. Skraup (1) hat gefunden, dafs durch Verschmelzen von *Xanthochinsäure* mit Kalihydrat (2) *p-Oxychinolin* C_9H_7NO entsteht (3). — Auf Constitutionsschemata für *Cinchoninsäure, Chininsäure* und *Xanthochinsäure* sei verwiesen.

Nach G. Mazzara (4) vereinigen sich *Chinin* und *Chloral* in Aether-Chloroformlösung zu der Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2Cl_3HO$, welche in weifsen wawellitartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 149° sich aus der Lösung absetzt. Durch Wasser und Säuren wird diese Substanz in ihre Bestandtheile zerlegt. — Ferner beschreibt Mazzara das *p-Kresolchloral* $C_6H_4(OH)CH_3 . C_2Cl_3HO$ (Schmelzpunkt 52 bis 56°) und das *Thymolchloral* $C_6H_3(OH, CH_3, C_3H_7) . C_2Cl_3HO$ (Schmelzpunkt 130 bis 134°).

G. Mazzara und G. Popetto (5) stellten *Chinin-Benzylchlorid* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_7Cl$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,C_7H_7Cl$ dar. Die entsprechenden *Chloroplatinate* — nur diese wurden in analysirbarem Zustande erhalten — besitzen die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_7Cl . PtCl_4 . HCl . 2\,H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,C_7H_7Cl . PtCl_4 . HCl$.

G. Mazzara (6) erhielt *Nitrobenzaldehyd-Chinin* $C_{22}H_{24}N_2O_2 . C_6H_4(NO_2)CHO$, indem Er die beiden Componenten in heifsem Chloroform auf einander wirken liefs und dann nach dem Erkalten Aether zufügte. Der gelatinöse Niederschlag trocknet zu einem weifsen, bei 113 bis 118° schmelzenden Pulver ein. — Verbindungen des Chinins mit Paraldehyd, Benzaldehyd und Anisaldehyd konnten nicht gewonnen werden.

(1) Monatsh. Chem. 4, 695. — (2) JB. f. 1881, 939. — (3) JB. f. 1882, 1082. — (4) Gazz. chim. ital. 13, 269. — (5) Gazz. chim. ital. 13, 529. — (6) Gazz. chim. ital. 13, 367.

J. E. Howard (1) theilt eine Arbeit von H. Trimen über den *Einflufs* der *Höhe* auf die *Alkaloïde* von *C. succirubra* mit, nach welcher nicht nur der Gesammtgehalt der Rinde an Alkaloïden, sondern auch ganz besonders der Gehalt an Chinin mit der Höhe sehr bedeutend wächst. Allerdings besteht die analytische Unterlage für diese Schlufsfolgerung aus nur zwei Analysen, die Howard von den Rinden zweier Bäume (Ceylon, Haklaja, 5000 Fufs; Peradeniya, 1500 Fufs) ausgeführt hat. Die aus Peradeniya stammende Rinde war reicher an Cinchonin und amorphem Alkaloïde als die andere, welche, obgleich von zwanzigjährigem Baume genommen, doch 2,75 Proc. Chinin enthielt. Auf weitere Bemerkungen von Howard und Trimen über Eigenthümlichkeiten in der Entwicklung mancher Cinchonaarten mufs verwiesen werden.

H. Weidel und K. Hazura (2) untersuchten die syrupöse Säure genauer, welche neben Cinchoninsäure (3) bei der *Oxydation* von *Cinchonin* mit Chromsäure entsteht (4). Auf die etwas complicirte Methode zur völligen Trennung derselben von Cinchoninsäure, welche im Grunde darauf beruht, dafs nur die letztere ein schwer lösliches Kupfersalz bildet, sei verwiesen. Bei weiterer Oxydation der fraglichen Säure, welche in Wasser leicht löslich ist und krystallisirende Salze nicht liefert, wurde Cinchoninsäure nicht erhalten; bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entstand in geringer Menge ein *Nitrooxychinolin* $C_9H_5(NO_2, OH)N$, ein weifses, glanzloses, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, dessen Schmelzp. weit oberhalb 300° liegt. Es löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Mineralsäuren, in Ammoniak und in Kalilauge; sein *Chloroplatinat* $(C_9H_6N_2O_3)_2 . PtCl_6H_2$ krystallisirt nach Březina monoklin [a : b : c = 0,9705 : 1 : 0,8806; η = 96°20′4; (010), (001), (110), (111) ($\bar{1}$11)]. Bei Destillation der syrupösen Säure mit Zinkstaub bildeten sich neben Ammoniak, Pyrrol und pyrrolartigen Sub-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 1013. — (2) Monatsh. Chem. **3**, 770; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 937. — (3) JB. f. 1882, 1112. — (4) JB. f. 1879, 807.

stanzen Pyridin, *β-Aethylpyridin* C_7H_9N (Siedepunkt 162,6°) und Chinolin. — *Pyridinchloroplatinat* $(C_5H_5N . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt nach Březina triklin [a : b : c = 1,5726 : 1 : 0,9842; α = 88°24′; β = 96°73′; γ = 95°6,9″; (100), ($\bar{0}$01), ($\bar{2}$01), (110), (1$\bar{1}$0), (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1); manchmal auch nur (100), ($\bar{2}$01),($\bar{1}$11) ($\bar{1}\bar{1}$1) und Zwillingsbildung (010) Juxtaposition]. — *β-Aethylpyridinchloroplatinat* $(C_7H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt monoklin [a : b : c = 0,9064 : 1 : 0,7511; β = 120°34,6′; (010), (001), (011), ($\bar{2}$01), (110), ($\bar{1}$11)]. Bei der Oxydation von Aethylpyridin (1) mit Permanganat entsteht Nicotinsäure. — Weidel und Hazura schliefsen aus diesen Versuchen, dafs im Cinchonin zwei hydrirte Chinolinkerne präformirt seien.

Nach Arnaud (2) enthält die Rinde von Remija purdiana *Cinchonamin* (3), die von R. pedunculata (Cuprearinde) *Chinin*. Das spec. Drehungsvermögen des ersten Alkaloïds ist jetzt nach Ihm $[\alpha]_D$ = 122°2. Nach Versuchen von Labord ist das Cinchonamin ein starkes Gift. — Aus sauren Lösungen krystallisirt salzs. Cinchonamin wasserfrei. Das *bromwasserstoffs. Cinchonamin*, $C_{19}H_{24}N_2O . HBr$, wurde nur wasserfrei erhalten, ebenso das *jodwasserstoffs.*, $C_{19}H_{24}N_2O . HJ$, und das *salpeters.* Salz $C_{19}H_{24}N_2O . NO_3H$. — Das spec. Drehungsvermögen des *Sulfats* ist $[\alpha]_D$ = +43°5. — Ferner stellte Arnaud noch das ameisens., essigs., oxals., *weins.*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2C_4H_6O_6$, das *äpfels.* $(C_{19}H_{24}N_2O)_2C_4H_6O_5 . H_2O$ und das *citronens.* Salz $(C_{19}H_{24}N_2O)_2C_6H_8O_7$ dar.

E. Bosetti (4) veröffentlichte eine sehr bemerkenswerthe Abhandlung über die Bestandtheile des officinellen, also in Aether vollständig löslichen *Veratrins*; Er gelangte zu Resultaten, durch welche die von früheren Bearbeitern erhaltenen vielfach berichtigt und ergänzt werden (5). Nach Ihm besteht das reine officinelle Veratrin aus einem sehr innigen Gemenge zweier

(1) JB. f. 1864, 437; f. 1879, 804; f. 1881, 1020. — (2) Compt. rend. **97**, 174. — (3) JB. f. 1881, 944; vgl. diesen Bericht, Hesse, Cuprearinden. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 81. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 832; f. 1877, 890; f. 1878, 905, 908 ff.

anscheinend isomerer Alkaloïde der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — *krystallisirtes Veratrin* [*Cevadin* von Wright und Luff (1)], — das andere nicht krystallisirbar, aber in Wasser löslich ist — *Veratridin* [lösliches Veratrin von Weigelin, Schmidt und Köppen (2)]. Beim Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung zerfällt das krystallisirte Veratrin in *Angelicasäure* und amorphes *Cevidin* $C_{27}H_{45}NO_9$: $C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9$, das Veratridin in Veratrumsäure und amorphes *Veratroïn* $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$: $2C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{55}H_{92}N_2O_{16}$. Das Veratridin geht bei längerer Berührung mit Wasser oder kurzem Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf 100° zunächst in veratrums. Veratroïn $C_{55}H_{92}N_2O_{16} . C_9H_{10}O_4 . 2H_2O$ über, welches durch verdünnte Säuren leicht in Veratroïn und Veratrumsäure gespalten wird. Das von Schmidt und Köppen (2) beschriebene amorphe Veratrin war nur ein Gemisch von krystallisirbarem Veratrin und Veratridin. — Die braune harzartige Masse, die beim Behandeln von Veratrum purissimum des Handels zurückbleibt, ist nicht veratrums. Veratroïn, sondern vielleicht Sebadillin [Weigelin (3)]. — Zur Darstellung des krystallinischen Veratrins löst man das officinelle (Schmelzpunkt 144°) bei 60 bis 70° in absolutem Alkohol, versetzt die Lösung, so lange keine Trübung eintritt, mit Wasser und läfst dann bei 50 bis 60° verdunsten. Zuerst scheidet sich das krystallisirte Alkaloïd ab und dann ein harzartiges Gemisch desselben mit Veratridin (siehe oben); in der schliefslich bleibenden alkoholfreien Lösung findet sich fast nur Veratridin oder dessen Zersetzungsproduct, veratrums. Veratroïn. Krystallisirtes Veratrin besteht aus blendend weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Sein Goldchloriddoppelsalz scheint mit wechselndem Wassergehalt zu krystallisiren, häufig von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9 . HCl . AuCl_3 . 2H_2O$. Dafs Wright und Luff bei seiner Zersetzung mit alkoholischem Kali nicht Angelicasäure, sondern Methylcrotonsäure fanden, erklärt sich wohl aus der Umwandlung der ersteren in die zweite bei höherer Tempe-

(1) JB. f. 1878, 905. — (2) JB. f. 1876, 832. — (3) JB. f. 1878, 910.

ratur (1). — Das *Cevidin* $C_{27}H_{45}NO_9$ ist ein gelblichweifses, in Aether und Wasser lösliches Pulver, dessen wässerige Lösung sich beim Erwärmen trübt; es schmilzt bei 182 bis 185°, reizt die Schleimhäute nicht und zeigt im übrigen die Reactionen des Veratrins, nur giebt es mit Rohrzucker und Schwefelsäure eine rothbraune Färbung. — Das krystallisirte Veratrin löst sich in frisch gefälltem Zustande bei 15° in 826 Thln. Wasser; beim Erhitzen dieser Lösung scheidet es sich in Krystallblättchen ab; bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure bleibt es unverändert. — *Veratridin* löst sich bei 15° in 33 Thln. Wasser; in Aether ist es schwer löslich; bei Gegenwart von Veratrin jedoch wird es von ihm leichter aufgenommen. Es schmilzt bei 150 bis 155°, giebt amorphe Salze und im übrigen dieselben Reactionen wie Veratrin. Beim Erwärmen seiner Lösung scheiden sich harzige Flocken aus, bei mehrmaligem Eindampfen derselben geht es in *veratrums. Veratroïn* $C_{55}H_{92}N_2O_{16} . C_9H_{10}O_4 . 2 H_2O$ über, welches bei 130° wasserfrei wird, bei 165 bis 170° schmilzt und reizend auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes wirkt. Es zeigt ähnliche Reactionen wie Veratridin. — *Veratroïn* $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$ ist ein gelblichweifses, die Schleimhäute heftig reizendes Pulver vom Schmelzpunkt 143 bis 148°; es ist in Wasser schwer, in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht löslich; seine wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen nicht; seine Salze sind harzig und amorph. Gegen Alkaloïdreagentien verhält es sich wie Veratrin.

Nach E. Schmidt und J. Court (2) kommt dem *Berberin* die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 . 4 H_2O$, dem *Hydroberberin* die folgende zu : $C_{20}H_{21}NO_4$. Während letzteres, wie eine tertiäre Base, sich mit Jodäthyl verbindet, wird Berberin durch Jodäthyl nur in das jodwasserstoffs. Salz übergeführt. — *Hydroberberinäthyloxydhydrat* schmilzt bei 165° vgl. S. 1353. — Bei der Oxydation des Berberins mit Kaliumpermanganat entsteht eine bei 165° schmelzende zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_6 . 2 H_2O$, welche vielleicht identisch mit Hemipinsäure ist (3).

(1) JB. f. 1876, 541, 542. — (2) Ber. 1883, 2589. — (3) JB. f. 1876, 806.

O. Bernheimer (1) hat nachgewiesen, dafs sich bei der Destillation von *Berberin* mit Kalihydrat *Chinolin* bildet (2). — *Hydroberberin* vereinigt sich mit Jodmethyl direct zu *Hydroberberinjodmethyl* $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J$, welches in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich ist. Es wurde von G. La Valle gemessen [a : b : c = 1,10332 : 1 : 1,78880; beobachtet (001), (111), (113); (001) : (111) = 67°30′; (111) : $(1\bar{1}\bar{1})$ = 86°24′]. Das salzs. Salz ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich; die entsprechende freie Base $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3OH . H_2O$ verliert bei 150° Methylalkohol. — *Berberinjodmethyl*, $C_{20}H_{17}NO_4CH_3J$, krystallisirt in feinen Nadeln. — Durch *Jod* wird *Hydroberberin* quantitativ in jodwasserstoffs. *Berberin* übergeführt.

Nach S. Zeisel (3) halten Krystalle von *Colchicin* selbst bei 100° Chloroform sehr hartnäckig zurück; um dasselbe zu entfernen, mufs man ihre wässerige Lösung kurze Zeit kochen. Bei der Ueberführung des Colchicins in *Colchiceïn* durch verdünnte Säuren bildet sich in geringer Menge *Apocolchiceïn*, welches neben Chlormethyl auch durch Erhitzen von Apocolchiceïn mit concentrirter Salzsäure auf 110 bis 120° dargestellt werden kann. Dasselbe ist gelb, flockig, amorph und giebt sowohl mit Säuren als auch mit Basen gelbe Lösungen. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; auf Zusatz von Kaliumnitrat schlägt die Farbe in indigblau, violett, endlich rothgelb um. Auf weitere Details dieser vorläufigen Mittheilung sei verwiesen.

P. Albertoni (4) veröffentlichte eine Abhandlung über *Cotoïn* und *Paracotoïn* (5) wesentlich physiologischen und therapeutischen Inhalts.

A. Gerrard (6) machte über die Eigenschaften von *Gelsemin*

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 342. — (2) JB. f. 1864, 407. — (3) Monatsh. Chem. **4**, 162; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 495; vgl. JB. f. 1881, 957. — (4) Rev. chim. med. farm. **1**, 81, 161, 200. — (5) JB. f. 1876, 890; f. 1877, 940; f. 1878, 969; f. 1879, 924. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 641; Monit. scientif. [3] **13**, 483.

und dessen *Salzen* Angaben, die von dem bisher über dieses Alkaloïd Mitgetheilten sehr beträchtlich abweichen (1). Zur Darstellung desselben zieht Er die Wurzeln von Gelseminum sempervirens mit Alkohol aus und behandelt das von letzterem befreite Extract, welches aus zwei Schichten besteht, mit verdünnter Salzsäure. Die salzs. Lösung wird eingeengt, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen soll, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure zu letzterem scheidet sich das salzs. Gelsemin aus, mit dem zur Reinigung die zuletzt beschriebenen Processe noch mehrmals vorgenommen werden. — *Gelsemin* $C_{12}H_{14}NO_2$ ist weifs, krystallinisch, erweicht bei 38° und schmilzt bei 45°. Es giebt weder mit concentrirter Salpetersäure noch mit Schwefelsäure eine gefärbte Lösung; setzt man zu der Lösung in letzterer etwas Manganoxyd, so entsteht eine intensiv rothe Farbe, die allmählich in grün übergeht; selbst bei Gegenwart von nur $^1/_{100000}$ Gelsemin tritt diese Färbung ein. In Alkalien löst sich Gelsemin; aus der ammoniakalischen Lösung setzt es sich, beim Verdunsten des Ammoniaks, in körnigen Krystallen ab. — *Salzs. Gelsemin* $(C_{12}H_{14}NO_2)_2HCl$ scheidet sich aus heifsem Alkohol in prismatischen Krystallen ab; das *bromwasserstoffs.* Salz $(C_{12}H_{14}NO_2)_2HBr$, das *Sulfat* und *Nitrat* krystallisiren gleichfalls; das *Goldchlorid*salz $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 . HCl . 2 AuCl_3$ und das krystallinische *Chloroplatinat* $(C_{12}H_{14}NO_2)_4 . PtCl_6H_2$ lösen sich in heifsem Wasser; es sind gelbe Niederschläge. — Vergiftungen mit Gelseminum lassen sich nicht nur durch obige Reactionen des Gelsemins, sondern auch durch die der Gelseminsäure erkennen, mit Alkalien stark blau fluorescirende Lösungen zu geben. — Die *physiologischen Wirkungen* des *Gelsemins* untersuchten G. Rouch und J. Tweedy (2). Ersterer ist zu entscheidenden Resultaten nicht gekommen; nach Tweedy wirkt Gelsemin vorübergehend verengend und Ciliarinjection hervorrufend, dann erweiternd auf die Pupille.

(1) JB. f. 1882, 1116, 1172. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 648; Monit. scientif. [3] **13**, 486.

Chastaing (1) erhielt durch Einwirkung von *Brom* auf *Pilocarpin* (2) eine Verbindung $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 . Br_2 . HBr$ in mikroskopischen Prismen. Durch Silberoxyd kann man aus ihr *Dibrompilocarpin* $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$ abscheiden, eine Base, die dem Pilocarpin sehr ähnlich ist. Die zuerst beschriebene Verbindung verwandelt sich an der Luft in eine andere von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2 . HBr . Br_2$.

Körner und C. Böhringer (3) haben verschiedene *Alkaloïde* aus der *Angusturarinde* dargestellt. — Das *Cusparin* $C_{19}H_{17}NO_3$ krystallisirt in farblosen, bei 92° schmelzenden Nadeln; sein Sulfat, Oxalat, Chlorhydrat und Chloroplatinat sind in Wasser wenig löslich. Durch Kalihydrat wird das Cusparin in eine schwer lösliche aromatische Säure und eine bei 250° schmelzende Base zerlegt. — Neben dem Cusparin findet sich das löslichere, bei 115,5° schmelzende *Gasipeïn* $C_{20}H_{21}NO_3$, welches in weifsen Nadeln krystallisirt und urangrüne, leicht lösliche Salze liefert. Unter diesen ist das Sulfat ($+ 7H_2O$) besonders characteristisch; es besteht aus grofsen grünen Prismen, die bei 50° schmelzen; bei 100° zersetzt es sich unter Bildung einer neuen Base. — Aufser diesen zwei Alkaloïden ist noch ein in Aether sehr wenig lösliches vorhanden, welches über 180° schmilzt.

M. Hay (4) isolirte aus *Cannabis indica* ein in Wasser lösliches, Starrkrampf erzeugendes, in Nadeln krystallisirendes *Alkaloïd*, welches mit Schwefelsäure und Dichromat keine violette Lösung gab (5).

O. Luxardo (6) behandelte *Maismehl* mit verdünnter Schwefelsäure und konnte aus der so erhaltenen Lösung in üblicher Weise basische Substanzen isoliren, welche ähnliche Reactionen zeigten wie Alkaloïde.

(1) Compt. rend. **97**, 1435. — (2) JB. f. 1882, 1114. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 364; Ber. 1883, 2305 (Ausz.); vgl. JB. f. 1874, 911; f. 1878, 913. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 998. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 835, 895; f. 1881, 1019. — (6) Gazz. chim. ital. **13**, 94.

E. Masing (1) hat nach der früher von Marquis (2) gebrauchten Methode aus dem getrockneten Kraut (mit Blüthen) des *Feldrittersporns* (*Delphinium consolida*) in äufserst geringer Menge ein Alkaloïd extrahirt, welches Er *Calcatripin* nennt (3). Da aber der beschriebenen Substanz alle Merkmale eines einheitlichen Körpers abgehen, auch analytische Daten nicht beigebracht sind, so sei auf die Beschreibung ihres Verhaltens gegen die üblichen Alkaloïdreagentien verwiesen. Ein Versuch am Frosch zeigte, dafs die schwach essigs. Lösung dieses Rittersspornextractes die Respiration stark verlangsamt, zeitweise ganz aufhebt, die Sensibilität und Motilität gleichfalls sehr verringert.

E. Täuber (4) bestimmte, nach einer, wie Er selbst sagt, nicht eben sehr genauen Methode den *Alkaloïdgehalt* verschiedener *Lupinensorten*; inwieweit derselbe mit dem Boden, mit der Düngung, durch Witterungseinflüsse wechselt und ob dieser Wechsel für die verschiedenen Sorten annähernd constant ist, wurde noch nicht festgestellt; die angeführten Zahlen haben also bis jetzt einen nur sehr beschränkten Werth.

P. Giacosa (5) hat auf nicht näher angegebene Weise aus *Artemisia abrotanum* L. ein Alkaloïd, das *Abrotin*, $C_{21}H_{22}N_2O$, isolirt. Es besteht aus einem weifsen krystallinischen Pulver oder kleinen weifsen Nadeln, ist in heifsem Wasser wenig löslich, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und giebt blau fluorescirende Lösungen. Sein *Chloroplatinat* $C_{21}H_{22}N_2O . PtCl_6H_2$ ist schwer löslich; das *Sulfat* $(C_{21}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 . 6 H_2O$ krystallisirt in Nadeln; auch das salzs. und citronens. Salz krystallisiren. Abrotin verhindert die Gährung nicht, doch wirkt es fäulnifswidrig; auf die Beschreibung der, überdies noch nicht abgeschlossenen, physiologischen Versuche sei verwiesen.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 33. — (2) JB. f. 1877, 894. — (3) Die Blüthen von Delphinum consolida waren einst als Fl. Calcatripae officinell. — (4) Landw. Vers.-Stat. **29**, 451. — (5) Rev. chim. med. farm. **2**, 302, 441.

G. A. Barbaglia (1) bespricht, im Anschluſs an die Arbeit von Alessandri (2), die Extraction von Alkaloïden aus Buxus sempervirens. Er hat ein neues, das *Buxidin*, aufgefunden; da alle analytischen Angaben fehlen, sei im Uebrigen auf das Original verwiesen.

C. Arnold (3) beschreibt eine Methode, das Gift der Lupinen, das *Lupinotoxin*, zu isoliren, jedoch ohne Angaben über das Gift selbst zu bringen, obgleich Er es „chemisch rein" dargestellt haben will.

Th. Husemann (4) veröffentlichte wiederum eine zusammenfassende Arbeit über die *Ptomaïne* und ihre Bedeutung für gerichtliche Chemie und Toxikologie (5).

Nach C. Arnold's (6) Erfahrungen scheinen aus jedem faulen Fleisch sich *Ptomaïne* darstellen zu lassen.

F. Coppola (7) hatte früher gezeigt, daſs sich aus frischem Blute *Ptomaïne* gewinnen lassen und daraus geschlossen, daſs dieselben im circulirenden Blute durch Zersetzung des Eiweiſses entstehen. Aus neueren Versuchen folgert Er (8): das normale arterielle Blut enthalte keine alkaloïdähnlichen Substanzen; dieselben bilden sich erst bei der Untersuchung des Blutes nach der Dragendorff'schen Methode.

J. Guareschi und A. Moſso (9) veröffentlichen eine ungemein interessante, in groſsem Maſsstabe und wie es scheint äuſserst umsichtig ausgeführte Untersuchung über *Ptomaïne*. Auf die Reinigung aller zur Extraction der letzteren nöthigen Materialien wurde groſse Sorgfalt verwendet; die Alkaloïde wurden nach der Dragendorff'schen und nach der Stas-Otto'schen Methode isolirt und hierbei stellte sich heraus, daſs die erstere für toxikologische Untersuchungen insofern die un-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 249. — (2) JB. f. 1882, 1172. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 180. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 401, 481. — (5) JB. f. 1882, 1116. — (6) Arch. Pharm. [3] **21**, 435. — (7) Gazz. chim. ital. **12**, 511. — (8) Gazz. chim. ital. **13**, 11. — (9) J. pr. Chem. [2] **27**, 425; **28**, 314 (Ausz.); Gazz. chim. ital. **13**, 493 (Ausz.); Rev. chim. med. farm. **1**, 54, 92, 191; vgl. auch Gazz. chim. ital. **13**, 538.

günstigere ist, als nach ihr bei weitem mehr Ptomaïne gefunden werden wie nach der letzteren. Ein *Alkaloïd* wahrscheinlich der Formel $C_{10}H_{15}N$ wurde aus gefaultem *Ochsenblutfibrin* nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Chloroform extrahirt; sein *Chloroplatinat* ist krystallinisch und führte zu analytischen Werthen, die mit den durch die Formel $(C_{10}H_{15}N)_2PtCl_6H_2$ verlangten recht gut übereinstimmen. Die Ptomaïne aus gefaultem Menschen*hirn* und auch das soeben erwähnte Alkaloïd wirken ähnlich, wenn auch bedeutend schwächer wie Curare. Mit den meisten Alkaloïdreagentien wurden Niederschläge resp. Färbungen erhalten. Aus frischem Fleisch konnte, ohne Gebrauch von Säuren, *Methylhydantoïn* $C_4H_6N_2O_2$ erhalten werden. — Auf Einzelheiten der umfangreichen, noch nicht abgeschlossen vorliegenden Arbeit mufs verwiesen werden.

A. Gabriel Pouchet (1) hält die *Ptomaïne* verschiedener Herkunft für Gemenge homologer oder sehr nahe mit einander verwandter Basen. Zu ihrer Abscheidung bedient Er sich der Tannate und der Dialyse. Aus dem *Harn* erhielt Er eine schwer dialysirbare syrupöse Substanz $C_3H_5NO_2$ und eine krystallisirende, leicht dialysirbare $C_7H_{12}N_4O_2$ oder $C_7H_{14}N_4O_2$. Aus fauligen Producten wurden Basen gewonnen, deren Chloroplatinate die Zusammmensetzung $(C_7H_{18}N_2O_6)_2 . PtCl_6H_2$ und $(C_5H_{12}N_2O_4)_2 . PtCl_6H_2$ zeigten. Die entsprechenden Basen krystallisiren und geben mit den Alkaloïdreagentien Niederschläge. — Alle von Pouchet untersuchten Ptomaïne erwiesen sich als heftige Gifte.

A. Soldaini (2) schlägt zur Darstellung der *Ptomaïne* vor, den fauligen Körper mit alkoholischer Oxalsäure zu extrahiren, die Lösung, nach dem Abdestilliren des Alkohols, mit Aether und Schwefelkohlenstoff auszuziehen, dann mit Kalk alkalisch zu machen und nun die Ptomaïne in Aether u. s. w. aufzunehmen. Nach Ihm sind die Ptomaïne farblos, flüssig, an Licht und Luft leicht veränderlich.

(1) Compt. rend. **97**, 1560. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 325 (Ausz.).

H. Maas (1) hat Versuche über Darstellung von *Ptomaïnen* beschrieben, ohne indessen damit irgend etwas wesentlich Neues zu bringen. Die weins. Extracte der gefaulten Massen werden eingeengt, die Syrupe mit Wasser aufgenommen u. s. w.; durch Alkohol sollen sich schliefslich die weins. Ptomaïne „rein“ erhalten lassen. Zum Theil gehen die Ptomaïne schon aus weins. Lösung in Aether über; aus der alkalischen Lösung erhält man durch Aether, Amylalkohol u. s. w. verschiedene, darunter auch krystallisirende Alkaloïde.

F. Marino-Zuco (2) glaubt gefunden zu haben, dafs die *Ptomaïne*, vor allen die von Selmi beschriebenen löslichen (3), aus *Neurin* bestehen.

Eine Abhandlung von A. Pöhl (4) über die *Fäulnifs* des *Roggenmehls* unter Einwirkung von *Mutterkorn* gestattet keinen Auszug. Nach Pöhl sind die wesentlichsten Momente, welche die Bildung von *Fäulnifsalkaloïden* in mutterkornhaltigem Roggenmehl bedingen: 1) die Verwandlung der Stärke in Glycose; 2) die Gährung der Glycose unter Bildung von Milchsäure; 3) Peptonisation der Eiweifskörper durch peptische Einwirkung des Myceliums von Claviceps purpurea in Gegenwart von Milchsäure und 4) Uebergang des Peptons in *Ptomopepton* und Zerfall unter Bildung von Fäulnifsalkaloïden.

L. Brieger (5) beobachtete, dafs sich aus *Fleisch* u. s. w. nur im ersten Fäulnifsstadium giftige Basen bilden, die später wieder verschwinden. Er glaubt, dafs dieselben aus den Peptonen entstehen und nennt sie deshalb *Peptoxine*. So konnte Er aus Eiweifs, welches durch Magensaft peptonisirt war, peptonfreie, wie Curare wirkende Substanzen mittelst Amylalkohol entziehen; aus frischem und aus längere Zeit faulendem Eiweifs war diefs nicht mehr möglich. — Aus fauligem Fleisch hat Brieger nach einer umständlichen Methode, wegen der auf das Original verwiesen werden mufs, zwei *Basen* resp. deren salzs. Salze isolirt.

(1) Chem. Centr. 1883, 712 (Ausz.). — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 431, 441. — (3) JB. f. 1881, 975, 1059. — (4) Ber. 1883, 1975 bis 1988. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 274; Ber. 1883, 1186, 1405.

Die Verbindung $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$ krystallisirt in langen Nadeln; sie wirkt nicht toxisch, sublimirt theilweis unzersetzt und giebt mit den Alkaloïdreagentien weder Farben noch Niederschläge. Das *Chloroplatinat* $(C_5H_{14}N_2H_2Cl_2)_4 . PtCl_4$ ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Die freie Base, nach menschlichem Samen riechend, ist sehr zersetzlich; bei der Destillation mit Natronlauge liefert sie Trimethyl- und Dimethylamin. Aus frischem Fleisch, Fibrin, Eiweifs, aus Kreatin durch Fäulnifs konnte diese Base nicht erhalten werden. — Das lösliche Salz $C_5H_{11}N . HCl$ — dessen Chloroplatinat die Formel $(C_5H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$ besitzt — wirkt stark toxisch; es bewirkt Speichelflufs, Secretion aus der Nase, heftige Darmperistaltik, klonische Krämpfe; bei Katzen sondern die Pfoten alkalisch reagirenden Schweifs ab. — E. und H. Salkowski (1) stellten aus faulendem Fleisch und Fibrin eine *Base* der Formel $C_5H_{11}NO_2$ dar, ein weifses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 156°, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das *salzs. Salz* $C_5H_{11}NO_2 . HCl$ ist strahlig-krystallinisch; das *Chloroplatinat* $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ feinkörnig, gelb; das *Goldchloridsalz* $C_5H_{11}NO_2 . HCl . AuCl_3 . H_2O$ besteht aus grofsen gelben Prismen. Giftig wirkt diese Base nicht; eine Amidovaleriansäure liegt in ihr nicht vor.

P. C. Plugge (2) beschreibt die chemischen und physiologischen Reactionen des giftigen, aus Andromeda japonica und jetzt auch aus Androm. polyfolia L. erhaltenen stickstofffreien *Andromedotoxins* genauer (3). Da auch jetzt quantitative Bestimmungen noch nicht vorliegen, sei der Einzelheiten wegen auf die Originale verwiesen.

A. Helms (4) berichtete über *Cinchocerotin* $C_{27}H_{48}O_2$, einen von Kerner 1859 und 1862 ausgestellten Bestandtheil der Chinarinden. — Wenn alkoholische Auszüge südamerikanischer, mit Kalkmilch getrockneter Calisayarinde sich langsam abkühlen,

(1) Ber. 1883, 1191, 1798. — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 1, 813; Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 593, 609, 625. — (3) JB. f. 1882, 1171. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 279.

so setzen sich braune Krusten ab, die aus einer in Alkohol schwer löslichen Substanz und dem in Alkohol leicht löslichen Cinchocerotin bestehen. Letzteres ist weifs, krystallinisch, schmilzt bei 130° und giebt bei der Oxydation mit Chromatmischung neben Essigsäure und Buttersäure die, wie es scheint zweibasische, *Cinchocerotinsäure* $(C_{10}H_{22}O_2)_n$, welche bei 72° schmilzt. — Auf weitere resultatlose Versuche mit Cinchocerotin, welches bei dem jetzigen Fabrikbetrieb nicht mehr erhalten wird, sei verwiesen.

Adrian und Moreaux (1) beschreiben eine Methode zur Darstellung von *Quassiin* (2).

R. Külz (3) untersuchte den Bitterstoff der weifsen Enzianwurzel (Laserpitium latifolium), das *Laserpitin* (4). Man zieht die zerschnittenen Wurzeln am besten mit Petroläther aus und krystallisirt das beim Verdunsten des letzteren bleibende Laserpitin aus Petroläther um. Nach Külz besitzt es die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4$; es krystallisirt monoklin (nach Lüddeke Combinationen von ∞P mit $0P$, $\bar{P}\infty$, $\infty P\infty$) und schmilzt bei 118°. Von den Salzen konnte nur das *Acetat* $C_{15}H_{22}O_4 . C_2H_4O_2$ durch Lösen von Laserpitin in Eisessig dargestellt werden; es besteht aus feinen seideglänzenden Nadeln oder grofsen säulenförmigen Prismen und verliert an der Luft und bei 100° einen Theil seiner Essigsäure. — *Acetyllaserpitin* $C_{15}H_{21}(C_2H_3O)O_4$ läfst sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darstellen; es bildet kurze, farblose, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. — *Nitrolaserpitin*, $C_{15}H_{20}(NO_2)_2O_4 . H_2O$, durch Auflösen von Laserpitin in gekühlter Salpetersäure und Versetzen der Lösung mit Wasser erhalten, schmilzt bei 100 bis 115°; in krystallisirtem Zustande konnte es nicht dargestellt werden. — Bei Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung von Laserpitin entsteht ein bei 90° schmelzendes Gemisch verschiedener Bromlaserpitine; seine Zusammensetzung ist $C_{30}H_{39}Br_5O_3$. — Concentrirte Schwefelsäure erzeugte aus Laser-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 507. — (2) JB. f. 1882, 1116. — (3) Arch. Pharm. [3] **21**, 161. — (4) JB. f. 1865, 613.

pitin Angelicasäure, ebenso concentrirte Kalilauge und Barythydratlösung; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildete sich Methylcrotonsäure (1), beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Oxalsäure; Destillationen mit Zinkstaub und Natronkalk lieferten nur Producte vollständiger Zersetzung. Das bei einigen dieser Reactionen entstehende *Laserol* wurde krystallisirt und rein nicht erhalten; nach Külz kommt ihm wahrscheinlich die Formel $C_{30}H_{50}O_{8}$ zu.

Kohlenhydrate; Glycoside.

J. Habermann und M. Hönig (2) stellten vergleichende Versuche an über die Geschwindigkeit der *Oxydation* von *Rohrzucker*, *Invertzucker*, *Traubenzucker* und *Fruchtzucker* durch Kupferoxyd; letzterer wird am schnellsten angegriffen.

Nach D. Loiseau (3) halten sich *Zuckerkalk* und *Calciumcarbonat* gegenseitig in Lösung; aus Lösungen des ersteren, welche hinreichend Kohlensäure enthalten, setzt sich weder beim Erhitzen dreibasischer, noch beim Abkühlen zweibasischer Zuckerkalk ab.

Nach J. H. Gladstone und A. Tribe (4) werden *Rohrzucker*lösungen beim Kochen mit dem Kupferzinkpaare so gut wie nicht verändert; für sich allein dagegen auf 90 bis 95° erhitzt enthalten sie nach einiger Zeit Glucose neben einer sauren und einer flüchtigen, Jodoform gebenden Substanz. Licht und Luft sind auf Rohrzuckerlösungen ohne Einflufs.

Nach B. Tollens (5) wird *Dextrose* durch ammoniakalische Silberlösung im Wesentlichen zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydirt, so dafs ein Molekül Dextrose gegen 12 bis 13 Atome

(1) Vgl. diesen Bericht, S. 1351. — (2) Chem. Centr. 1883, 367 (Ausz.); vgl. JB. f. 1882, 1119. — (3) Compt. rend. **97**, 1139. — (4) Chem. Soc. J. **43**, 341. — (5) Ber. 1883, 921; Landw. Vers.-Stat. **29**, 392; Chem. Centr. 1883, 681 (Ausz.).

Silber ausscheidet. — Auf die von Tollens aufgestellten *Constitutionsformeln* für *Dextrose* und *Lävulose* sei verwiesen.

F. Urech's (1) Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf *Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose* erlauben keinen Auszug (2).

A. Herzfeld (3) beschrieb Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen der *Maltose* eingehender (4). Das spec. Drehungsvermögen ist nach Ihm $[\alpha]_D = 140,6^0$.

Th. Zincke (5) faſst die bekannteren *Glucosen* ($C_6H_{12}O_6$) nicht als Aldehyde sechswerthiger Alkohole auf, sondern als *Ketonalkohole*. Für *Trauberzucker* und *Fruchtzucker* stellt Er folgende Formeln auf: $CH_2OH-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$ beziehungsweise $CH_2OH-CHOH-CO-CHOH-CHOH-CH_2OH$. Aus denselben läſst sich die Bildung von *Mannit* und von *Saccharin* aus beiden Zuckerarten erklären, ferner die Bildung der *Glucon-* und *Zuckersäure* aus Traubenzucker bei der Oxydation, sowie der Traubensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure bei der Oxydation des Fruchtzuckers. Den *Rohrzucker* sieht Derselbe als einen gemischten Aether der beiden obigen Zuckerarten an, von der Formel: $C_4H_5(OH)_4-CO-CH_2-O-CH(CH_2OH)-CO-C_3H_4(OH)_3$ oder $C_4H_5(OH)_4-CO-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CO-C_3H_4(OH)_3$. Der *Galactose* wird die Constitutionsformel $COH(CHOH)_4CH_2OH$ zugeschrieben.

Nach E. Flechsig (6) ist *Cellulosezucker* (aus entfetteter Watte mit Schwefelsäure dargestellt) identisch mit *Dextrose*.

H. Kiliani (7) reducirte *Saccharon* (8) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und erhielt, je nach der Dauer der Einwirkung, eine bei 139° schmelzende Säure $C_6H_8O_4$ oder *α-Methylglutarsäure* $C_6H_{10}O_4$ (9), woraus Er schlieſst, daſs der *Saccharonsäure* die Constitutionsformel $CH_3-C(-CO_2H, -OH)-$

(1) Ber. 1883, 762. — (2) JB. f. 1882, 1119. — (3) Ann. Chem. **220**, 106. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1146; f. 1880, 1011, 1013; f. 1881, 144, 984; f. 1882, 880, 1124. — (5) Ann. Chem. **216**, 286. — (6) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 523 bis 540. — (7) Ann. Chem. **218**, 361. — (8) JB. f. 1882, 1122. — (9) JB. f. 1878, 721.

$CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$ zukomme. Beim Erhitzen von *Saccharin* mit Jodwasserstoffsäure entstand *α-Methylvalerolacton* (1). — *Saccharinsäure* besitzt wohl die durch folgende Formel angedeutete Constitution : $CH_3-C(-CO_2H, -OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$. — Kiliani beschreibt noch einige *Salze* des *Saccharons* resp. der *Saccharonsäure*. *Saccharonnatrium* $C_6H_7O_6Na$ krystallisirt wasserfrei oder mit $1 H_2O$; *saccharons. Natrium* $C_6H_8O_7Na_2$, durch Kochen von Saccharon mit der berechneten Menge Soda dargestellt, ist ein nach und nach krystallinisch werdender Syrup; *Saccharonammonium* $C_6H_7O_6NH_4$ besteht aus großen luftbeständigen Krystallen; ferner sind von Kiliani dargestellt worden : *saccharons. Ammonium* $C_6H_8O_7(NH_4)_2$, *saccharons. Silber* $C_6H_8O_7Ag_2$, *Saccharonkupfer*, *saccharons. Kupfer* und die entsprechenden *Bleisalze*.

C. Liebermann und C. Scheibler (2) bestätigten Kiliani's Angaben (siehe oben) über die Reduction von Saccharin; neben α-Methylvalerolacton konnten Sie auch *Methylpropylessigsäure* (3) nachweisen.

C. Scheibler (4) theilte mit, daſs die mit Kalk versetzten Lösungen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker lebhaft Sauerstoff aus der Luft absorbiren. In welcher Beziehung diese Absorption zur Bildung von *Saccharin* steht, ist noch nicht aufgeklärt.

K. Haushofer (5) hat einige *Saccharin*derivate krystallographisch untersucht. — *Saccharonnatrium* $C_6H_7O_6Na . H_2O$ krystallisirt rhombisch [a : b : c = 0,7044 : 1 : 0,6508; P (111), ∞ P (110), ∞ $\bar{P}$ ∞ (100), ebenso das wasserfreie Salz [a : b : c = 0,5310 : 1 : 0,6044; ∞ P (110), ∞ $\check{P}$ 2 (120), $\check{P}$ ∞ (011)] und das *Saccharonammonium* $C_6H_7O_6(NH_4)$ [a : b : c = 0,3715 : 1 : 0,6779 ; ∞ P (110) , ∞ $\check{P}$ ∞ (010), $\check{P}$ ∞ (011), $^1/_2$ $\check{P}$ ∞ (012]. — *Isosaccharin*, $C_6H_{10}O_5$, krystallisirt monosymmetrisch [a : b : c = 0,6961 : 1 : 0,7393; β = 86°13′; ∞ P ∞ (100); ∞ P (1$\bar{1}$0);

(1) JB. f. 1880, 1025; f. 1882, 869. — (2) Ber. 1883, 1821. — (3) JB. f. 1878, 723. — (4) Ber. 1883, 2434. — (5) Zeitschr. Kryst. 8, 379; vgl. JB. f. 1882, 1122, 1123 und diesen Bericht S. 1363.

∞P∞(010); 0P(00$\bar{1}$), P∞(011), P∞(10$\bar{1}$); Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene].

C. Scheibler (1) sprach die Vermuthung aus, dafs Natriumamalgam nicht die *Glucosen* direct, sondern deren Zersetzungsproducte zu *Mannit* reducire. *Saccharin* wird durch das Amalgam sehr leicht reducirt.

Nach H. Kiliani (2) krystallisirt aus den Mutterlaugen des isosaccharins. Calciums (3) nach kürzerer oder längerer Zeit *m-saccharins. Calcium* $(C_6H_{11}O_6)_2Ca \cdot 2H_2O$ in Warzen und Krusten aus, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. In heifsem Wasser ist das Kalksalz leicht, in kaltem sehr schwer löslich; bei 100° verliert es noch nichts an Gewicht; bei 120 bis 130° wird es wasserfrei. Das aus ihm durch Oxalsäure abgeschiedene *m-Saccharin* $C_6H_{10}O_5$ besteht aus grofsen rhombischen, schwach bitter schmeckenden Krystallen [nach Haushofer: a : b : c = 0,6236 : 1 : 0,8988; 0P, ∞P, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$; vollkommen spaltbar nach $\infty\breve{P}\infty$; Axenebene $\infty\bar{P}\infty$]. Das spec. Drehungsvermögen beträgt: $[\alpha]_D = -48{,}4°$. Lufttrockenes m-Saccharin schmilzt bei 135 bis 142°; einmal geschmolzenes und wieder erstarrtes schmilzt bei 141 bis 142°. Es ist in Wasser leichter wie Saccharin, schwieriger wie Isosaccharin löslich; in der Lösung geht es wahrscheinlich in *m-Saccharinsäure* $C_6H_{12}O_6$ über. Von Salzen wurden das *Kupfersalz* $(C_6H_{11}O_6)_2Cu \cdot 2H_2O$ — längliche grüne, zu Warzen vereinigte Blättchen, deren Lösung grün gefärbt ist — dann das krystallinische Bleisalz dargestellt.

Br. Bruckner (4) kam durch eine Arbeit über die chemische Beschaffenheit der *Stärkekörner* zu folgenden Resultaten: 1) Nasse's *Amidulin* und Nägeli's *Granulose* sind identisch (5); 2) imbibirte und verkleisterte Stärke unterscheiden sich nur in der Anordnung ihrer Micellen; 3) die von Brücke der *Erythrogranulose* zugeschriebene Reaction rührt von *Erythrodextrin* (6) her; 4) mit verdünnter Salzsäure scheint sich aus der Stärke

(1) Ber. 1883, 3010. — (2) Ber. 1883, 2626. — (3) JB. f. 1882, 1123. — (4) Monatsh. Chem. 4, 889 bis 912. — (5) JB. f. 1847 u. 1848, 794; f. 1859, 544. — (6) JB. f. 1878, 924.

Granulose ausziehen zu lassen; 5) die Entfärbung der Jodstärke in der Hitze tritt ein, weil das Jod von dem Wasser stärker angezogen wird wie von der Stärke.

L. Schulze (1) ist durch Verzuckerungsversuche zu der Ansicht gekommen, die *Weizenstärke* besitze die Formel $C_6H_{10}O_5$ und wandele sich nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ in Traubenzucker um. — Durch Essigsäure wird Stärke vorübergehend in Dextrin übergeführt.

Auf eine an analytischem Material sehr reiche Abhandlung von F. Salomon (2): Die *Stärke* und ihre Verwandlung unter dem Einflusse anorganischer und organischer Säuren kann hier nur verwiesen werden; ebenso auf die abfällige Kritik derselben durch F. Musculus (3).

A. Michael (4) theilte vorläufiger Weise einige Versuche mit über Einwirkung von *Acetylchlorid* und *Essigsäureanhydrid* auf Korn- und Kartoffelstärke. Definitive Resultate sind von Ihm noch nicht erhalten worden.

C. F. Cross und E. J. Bevan (5) haben durch Erhitzen von *Cellulose* mit 60 procentiger Salpetersäure neben Oxalsäure *Oxycellulose* $C_{18}H_{26}O_{16}$ erhalten, eine in Alkalien lösliche, gelatinöse Substanz, welche aus diesen Lösungen durch Säuren, Salze, Alkohol wieder abgeschieden wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Dextrin oder einen ähnlichen Körper verwandelt. Wird Oxycellulose mit einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure behandelt, so entsteht ein weißes flockiges *Nitroproduct* $C_{18}H_{23}O_{16}(NO_2)_3$.

A. P. N. Franchimont (6) beschrieb die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf eine von G. Witz präparirte *Oxycellulosse*.

Nach Demselben (7) werden trockene *Cellulose* und *Stärke* von trockenem Brom oder einer Chloroformlösung des letzteren

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 311 bis 338.— (2) J. pr. Chem. [2] **28**, 82 bis 154.— (3) J. pr. Chem. [2] **28**, 496 bis 504. — (4) Am. Chem. J. **5**, 359. — (5) Chem. Soc. J. **43**, 22. — (6) Rec. Trav. chim. **2**, 241; vgl. JB. f. 1881, 985. — (7) Rec. Trav. chim. **2**, 91.

bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei Gegenwart von Bromwasserstoff dagegen wird nicht nur dieser, sondern auch Brom von den beiden Kohlehydraten gebunden.

J. Habermann (1) machte in ausgedehnter Abhandlung Gründe dafür geltend, dafs die Formel des *Arbutins* $C_{25}H_{34}O_{14} . H_2O$ sei. An trockener Luft giebt Arbutin sehr leicht Wasser ab; das wasserfreie Arbutin hinwiederum ist äufserst hygroskopisch. Im Vacuum getrocknet schmilzt es bei 146 bis 147°; nach dem Erkalten bildet es eine glasartige Masse, die bei 128° krystallinisch wird und dann bei 162° schmilzt. In höherer Temperatur zerfällt es in Hydrochinon, Methylhydrochinon und Glucosan, beim Kochen mit Wasser und mit verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinon, Methylhydrochinon und Zucker. Die Constitution des Arbutins läfst sich nach Habermann durch folgende Formel ausdrücken : $C_{12}H_{14}O_3(OH)_6=[-O-C_6H_4OH, -O-C_6H_4OCH_3]$.

H. Schiff und G. Pellizzari (2) haben Beweise dafür gebracht, dafs das natürliche käufliche *Arbutin* ein Gemenge von Methylarbutin und *Arbutin* ist (3). Sie behandelten dasselbe in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Benzylbromid, führten hierdurch Arbutin in das schwerer lösliche Benzylarbutin über und trennten alsdann dieses von dem unverändert gebliebenen Methylarbutin. Oder Sie verwandelten käufliches Arbutin durch Erhitzen mit Silberoxyd in ein Gemenge von Diarbutin und Methylarbutin, aus welchem sich letzteres sehr leicht isoliren liefs. — Das auf diese Weise isolirte *Methylarbutin* ist mit dem künstlichen Methylarbutin vollkommen identisch (4). — *Benzylarbutin* $C_6H_4=(-OC_6H_{11}O_5, -OCH_2C_6H_5) . H_2O$ krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 174° schmelzen; es ist bei 250° noch beständig; bei 23° löst es sich in 530 Thln. Wasser. Durch Mineralsäuren wird es in Glucose und *Benzylhydrochinon* $C_6H_4=[-OH, -OC_7H_7]$ (5) (Schmelzpunkt 122 bis 122,5°) ge-

(1) Monatsh. Chem. **4**, 753 bis 786; vgl. JB. f. 1881, 987; f. 1882, 1128. — (2) Ann. Chem. **221**, 365; Gazz. chim. ital. **13**, 508. — (3) JB. f. 1881, 987. — (4) JB. f. 1882, 1128. — (5) Vgl. diesen JB., Pellizzari, S. 913 f.

spalten. — *Benzylnitroarbutin* $C_{19}H_{21}(NO_2)O_7 . H_2O$ krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°, die sich mit Alkalien orangeroth färben. Das daraus entstehende *Benzylnitrohydrochinon* $C_6H_3(NO_2)(OH)(OCH_7)$ krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 158°; das Ammonium- und Kaliumsalz krystallisiren gut. — *Isoamylarbutin* und das daraus gewonnene *Isoamylhydrochinon* sind gleichfalls dargestellt worden; eine nähere Beschreibung fehlt.

Ueber A. Michael's (1) Synthesen von *Helicin* und *Methylarbutin* ist bereits berichtet worden (2). — Durch Einwirkung von *Acetochlorhydrose* auf alkoholisches *Phenolnatrium* entstand *Phenolglycosid*, aus diesem beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat *Tetraacetylphenolglycosid* $C_6H_7O(OC_6H_5, OC_2H_3O)_4$, weifse lange Nadeln (3).

C. Schiaparelli (4) constatirte, dafs dem *Saponin* aus Saponaria officinalis auch die Zusammensetzung $C_{32}H_{54}O_{18}$ zukommt. Das spec. Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -7,30°$; das *Baryt*salz besitzt die Zusammensetzung $(C_{32}H_{53}O_{18})_2Ba_2$. Durch Säuren wird Saponin in einen Zucker ($[\alpha]_D = +52,48°$) und *Saponetin* gespalten, für welches Schiaparelli die Formel $C_{40}H_{66}O_{15}$ giebt.

E. O. v. Lippmann (5) wies *Coniferin* als löslichen Bestandtheil des Zellgewebes der Zuckerrübe nach. Wahrscheinlich bildet es sich zum gröfsten Theile erst während der Verarbeitung der Rübe aus einem complicirteren Stoffe (6).

G. Henke (7) hat durch Ausziehen käuflicher entkernter *Koloquinten* mit verdünntem Alkohol, Versetzen der vom Alkohol befreiten Lösung mit Gerbsäure, Behandeln des so entstandenen Niederschlages mit Bleicarbonat u. s. w. ein in Wasser

(1) Am. Chem. J. **5**, 171. — (2) JB. f. 1881, 988; f. 1882, 1129. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 833. — (4) Rev. chim. med. farm. **1**, 369; Gazz. chim. ital. **13**, 422; vgl. JB. f. 1867, 748; f. 1875, 831; f. 1877, 907. — (5) Ber. 1883, 44. — (6) Vgl. JB. f. 1880, 1063, 1349. — (7) Arch. Pharm. [3] **21**, 200.

lösliches gelbes Pulver erhalten, dessen Verhalten Er gegen verschiedene Reagentien angegeben und es *Colocynthin* genannt. Da Widersprüche mit früheren Angaben über diese Substanz (1) nicht aufgeklärt und analytische Daten nicht beigebracht sind, sei der Einzelheiten wegen auf das Original verwiesen.

K. Mandelin (2) gewann aus dem Kraute von Viola tricolor var. arvensis neben *Salicylsäure* das *Violaquercitrin* $C_{42}H_{42}O_{24}$, ein Glycosid, welches durch verdünnte Säure in *Quercetin* (3) und gährungsfähige Glycose gespalten wird: $C_{42}H_{42}O_{24} + 5H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{12}O_6$. Als Nebenproduct der Spaltung tritt eine Substanz auf, deren alkalische Lösung stark fluorescirt. Das Glycosid selbst krystallisirt aus Wasser in feinen gelben Nadeln.

C. Liebermann und F. Giesel (4) haben nachgewiesen, dafs das *Chinovin* (5) der Cinchonaarten nicht identisch, wohl aber isomer mit dem der Remijaarten (Cuprearinde) ist. Das erstere, α-Chinovin, wahrscheinlich $C_{38}H_{62}O_{11}$, ist ein weifses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches sich in kaltem Wasser nicht, in Benzol, Aether, Chloroform schwer, in Alkohol sehr leicht löst. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet es sich in Schuppen ab; wird sie verdunstet, hinterbleibt es als glasige Masse. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt α-Chinovin in Nadeln. Sein spec. Drehungsvermögen ist $\alpha = +55{,}6^0$. Es schmeckt bitter, ist gährungsunfähig und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. *β-Chinovin* unterscheidet sich von dieser Verbindung vorzüglich durch sein Verhalten gegen absoluten Alkohol. Es löst sich darin sehr leicht, scheidet sich aber sehr bald fast vollständig in grofsen klaren Prismen mit *Alkohol* verbunden wieder ab. Diese Verbindung, $C_{38}H_{62}O_{11} . 5C_2H_6O$, verwittert an der Luft ungemein schnell, schmilzt bei 70 bis 80°, wird bei 120° wieder fest, um dann bei 235°, dem Schmelzpunkt des β-Chinovins, abermals zu schmelzen. Die gelbe Lösung des β-Chinovins in

(1) JB. f. 1858, 532; f. 1861, 757; vgl. auch JB. f. 1872, 802. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 329. — (3) JB. f. 1879, 860. — (4) Ber. 1883, 926. — (5) Vgl. JB. f. 1867, 488, 749; f. 1873, 788; f. 1878, 971.

concentrirter Schwefelsäure färbt sich an der Luft kirschroth. — α- sowohl wie β-Chinovin werden durch alkoholische Salz- oder Schwefelsäure in *Chinovinzucker* und *Chinovasäure* gespalten; das Mengenverhältniſs der zwei letzteren scheint in beiden Fällen das nämliche zu sein. Die Zusammensetzung des Zuckers ist mit Sicherheit noch nicht ermittelt; er löst sich in Aether, schmeckt anfangs süſs, dann bitter, ist bei 105° flüssig, gährt mit Hefe nicht und reducirt Fehling'sche Lösung. In krystallisirtem Zustande wurde er nicht erhalten. Sein spec. Drehungsvermögen ist α = + 78°. — *Chinovasäure*, wahrscheinlich $C_{32}H_{48}O_6$, schmilzt unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von *Brenzchinovasäure* $C_{31}H_{48}O_4$ bei 295°. Reine Salze konnten nicht dargestellt werden; durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodäthyl entsteht ein *Aether*, welcher sehr langsam krystallinisch erstarrt. Brenzchinovasäure, am zweckmäſsigsten durch Schmelzen der Chinovasäure im luftverdünnten Raume hergestellt, krystallisirt in feinen, bei 216° schmelzenden Nadeln; sie ist in Wasser nicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich; über 360° destillirt sie zum Theil unzersetzt. Ihr Kalisalz ist ölig. — Beim Auflösen von Chinovasäure in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und gleichzeitig entstehen *Novasäure* — farblose, bei 257° schmelzende Nadeln — und *Chinochromin* — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 252°. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen, von denen sich letztere durch schöne Farbereactionen auszeichnet, steht noch nicht fest.

Auch A. C. Oudemans jr. (1) veröffentlichte eine ausführliche, reich mit analytischen Daten versehene Abhandlung über *α-Chinovin* und *Chinovasäure*. Im Wesentlichen bestätigte Er die obigen Angaben von Liebermann und Giesel; *Chinovin* wird nach Ihm, entgegen früheren Angaben von Rochleder, durch Natriumamalgam nicht in Zucker und *Chinovasäure* zerlegt und besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{39}H_{64}O_{11}$; für *Chinovasäure* ($[\alpha]_D = + 86,8°$) schlägt Er die Formel $C_{33}H_{52}O_6$

(1) Rec. Trav. chim. 2, 160; Arch. néerland. 18, 305.

vor, für den Zucker den Namen *Chinovit* und die Formel $C_6H_{12}O_4$ ($[\alpha]_D = 60,5^0$). — Bei Behandlung von Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich primär Ameisensäure und erst aus dieser Kohlenoxyd; neben Chinochrom entsteht manchmal ein Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{42}$ (?), den Oudemans *Chinoven* nennt und aufserdem *Apochinovasäure* $C_{16}H_{26}O_4$, deren *Natriumsalz* $C_{16}H_{25}NaO_4 . 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt erhalten wurde. Die Säure ist ein gelatinöser Niederschlag.

Eiweifskörper.

H. Struve (1) hat die *Dialyse eiweifshaltiger Substanzen* aus dem Thier- und Pflanzenreiche unter Anwendung von Chloroformwasser (mit Chloroform gesättigtes Wasser) und Aether studirt, wobei Er das Pergamentpapier durch thierische Blase oder Darm ersetzte, welche vorher mit Wasser und dann mit Aether extrahirt waren.

O. Löw (2) hat Bemerkungen über die *Constitution des Albumins* veröffentlicht, in denen Er sich wesentlich gegen Baumann (3) wendet. Er ist der Meinung, dafs der *Leucin*- und *Tyrosin*complex im Eiweifsmolekül nicht präexistiren, sondern erst bei der Spaltung entstehen; Er hält es für natürlicher, dafs der Eiweifsbildung ein einfach verlaufender Condensationsprocefs zu Grunde liege, als dafs die Zellen zuerst verschiedene Gruppen, wie einen hydroxylirten Benzolkern, Leucin, Amidoglutarsäure bereiten und mit dem noch nöthigen Stickstoff und dem Asparaginsäurecomplex einen complicirten Harnstoff oder ein solches Guanidin bilden. Löw kommt zu dem Schlusse, dafs das Eiweifs (resp. Pepton) ein Condensationsproduct des *Asparaginsäurealdehydes* sei und dafs dieser aus Formaldehyd und

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 305; Pharm. J. Trans. [3] **14**, 128; J. pr. Chem. [2] **27**, 231. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 368; Ber. 1883, 1107. — (3) JB. f. 1882, 1144.

Ammoniak entstehe. — Es werden von Löw zahlreiche Gründe gegen die Präexistenz des Leucincomplexes, des Benzolkernes und eines hydroxylirten Benzolkernes im Eiweifsmolekül vorgebracht.

Derselbe (1) veröffentlichte einen weiteren Beweis (2), dafs das *Eiweifs des lebenden Protoplasma's* eine andere chemische Constitution besitze, als das des abgestorbenen. Es wurde aus *Spirogyra dubia* das *Algeneiweifs* dargestellt und analysirt; dasselbe war eine weifse, bis schwach graue, erdige Masse, die noch 0,2 bis 0,3 Proc. Aschenbestandtheile enthielt; die Zusammensetzung entsprach der Formel : $C_{72}H_{135}N_{17}S_{0,5}O_{24}$. Ein Vergleich mit der Formel des Hühnereiweifses : $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ ergiebt als wesentliche Unterschiede, dafs das Algeneiweifs reicher an Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen ärmer an Stickstoff ist. — Bei der Behandlung der Algen mit verdünnter ammoniakalischer Silberlösung erfolgt Oxydation und es kann nach entsprechender Behandlung eine amorphe Silberverbindung durch Ammoniak extrahirt werden, welche sich besonders dadurch auszeichnet, dafs sie das Silber sehr fest gebunden enthält, so dafs dasselbe weder durch Salzsäure, noch durch Schwefelwasserstoff herausgeschafft werden kann. Dieser Silberverbindung entspricht die Formel $C_{72}H_{111}N_{13}S_{0,5}O_{32}Ag_8$ und der dieser Silberverbindung zu Grunde liegenden *Säure* $C_{72}H_{119}N_{13}S_{0,5}O_{32}$. Löw denkt sich diese Verbindung durch Sauerstoffaufnahme, Abspaltung von Ammoniak und Anhydridbildung aus dem Algeneiweifs entstanden. — Der Silbergehalt des Oxydationsproductes scheint erheblichen Schwankungen zu unterliegen und von der Zeit abzuhängen, welche die Algen in der Silberlösung zubringen; zuerst wird das metallische Silber vom activen Eiweifs abgeschieden und in zweiter Linie wird die Substitution von Wasserstoff durch Silber erfolgen. — Es wurde noch folgender Controlversuch angestellt : Eine Portion derselben Algen blieb einige Tage in 10 procentigem Alkohol liegen, sie zeigten durch ihr Aussehen unter dem Mikroskop, durch den Mangel des

(1) Pflüger's Arch. Physiol. 30, 348. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1144.

Turgors und durch die Contraction des Protoplasmas, dafs sie abgestorben waren; sie wurden darauf genau so, wie früher die lebenden Algen, mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt, aber es konnte keine Spur der vorher beschriebenen Silberverbindung daraus erhalten werden. — Löw stellt als Resultat dieser Untersuchung am Schlusse folgende zwei Sätze auf: 1) Es ist das Eiweifs der lebenden Zellen, welches das Silber reducirt. 2) Beim Absterbeprocefs wird das Eiweifs chemisch verändert. — In einer Nachschrift hebt Löw noch ausdrücklich hervor, dafs Er bei der beschriebenen Silberverbindung das veränderte Verhältnifs von C : O als wichtig erachte und dafs dieseVerbindung aus abgestorbenen Zellen nicht erhalten werde. Aus Albuminlösung wurde durch Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung während mehrerer Tage eine Silberverbindung erhalten, die jedoch von der aus den Algen dargestellten abweicht. Das Verhalten der Eiweifssilberverbindungen gegen Schwefelwasserstoff erklärt Löw so, dafs Er annimmt, das Schwefelsilber werde vom Eiweifs zu einer löslichen Verbindung gebunden, weshalb eine Abscheidung von Schwefelsilber nicht stattfindet.

Derselbe (1) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des *activen Albumins* (2) geliefert, der sich folgendermafsen resumiren läfst: 1) Ammoniak und Hydroxylamin bewirken bei Spirogyren eine Veränderung des activen Albumins, wobei die Reductionsfähigkeit für Silberlösung nicht erlischt. 2) Die salzs. Verbindungen von Ammoniak und Hydroxylamin wirken verschieden von Kochsalz und Chlorbaryum; letztere heben die Reductionsfähigkeit allmählich auf, erstere nicht. 3) Diese Beobachtungen sind nach dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft nur dann erklärlich, wenn die reducirenden Gruppen im activen Eiweifs *Aldehyd*gruppen sind.

A. B. Griffiths (3) hat eine Note zu der Arbeit von Löw und Bokorny (4) über die *Aldehydnatur* des *lebenden*

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 113. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1005. — (3) Chem. News **48**, 179. — (4) JB. f. 1881, 1005.

Eiweifses veröffentlicht, in welcher Er auf Grund von Experimenten die Ansicht ausspricht, dafs die reducirende Wirkung des lebenden Protoplasmas von einem Gehalte an *Traubenzucker* herrühre. — Diese Note hat einem Anonymus (1) Veranlassung gegeben, einige kurze Bemerkungen über das *Problem des Lebens* zu machen.

O. Löw (2) beschrieb eigenthümliche *Verbindungen von Silber mit eiweifshaltigen Körpern.* Silberalbuminat erfährt durch ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, beim Erwärmen aber wird ein rothbrauner Körper gebildet, der sich nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure abscheidet; derselbe ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnten Alkalien, sowie in verdünnter Schwefelsäure; nach den Resultaten der Elementaranalyse ist in dem Körper das Verhältnifs von Stickstoff zu Kohlenstoff wie im Eiweifs, der Sauerstoffgehalt ist aber relativ gröfser geworden. Bei Digestion dieser Verbindung mit Barytwasser oder Salzsäure wird der gröfste Theil des Silbers als Metall abgeschieden, während ein Körper von den Reactionen des Peptons in Lösung geht; die ammoniakalische, rothbraune Lösung des Körpers wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sie wird nur grün gefärbt. Der rothbraune Körper ist demjenigen ähnlich, welcher durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf das Eiweifs lebender Zellen entsteht. — Durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf Eiweifs unter Zusatz von Aetzkali erhält man silberreichere Verbindungen, die sich ähnlich der beschriebenen verhalten. Bei diesen Körpern scheint es sich um Verbindungen von wechselnden Mengen molekularen Silbers mit partiell oxydirtem Silberalbuminat zu handeln.

G. Stillingfleet Johnson (3) hat nachgewiesen, dafs beim Kochen von *Eiweifs* mit verdünnter Kalilauge nicht Schwefelkalium, sondern *tetrathions. Kalium* aus dem Schwefel

(1) Chem. News **46**, 192. — (2) Ber. 1883, 2707. — (3) Chem. News **47**, 87.

des Eiweifses entsteht. Wird concentrirte Kalilauge angewendet, so entsteht allerdings Schwefelkalium, indem das anfangs gebildete tetrathions. Salz durch die concentrirte Lauge unter Bildung von Schwefelkalium zerlegt wird.

W. Kühne und R. H. Chittenden (1) haben die *nächsten Spaltungsproducte der Eiweifskörper* studirt. Kühne (2) hatte angenommen, dafs das Eiweifs aus zwei verschiedenen Molekülen zusammengesetzt sei, deren Hydrate in Gestalt der beiden tryptisch zu unterscheidenden Peptone aufträten. In dem *Antipepton*, das dem Trypsin widersteht, war das eine gewonnen, das andere war auf einem neuen Wege zu suchen. Bei der geringen Aussicht, die Pepsinpeptone zu trennen, wurde nach Körpern gesucht, welche zwischen den Peptonen und den Albuminen stehen konnten und zwar sowohl nach solchen, welche zwischen *Antipepton* und *Antialbumin* stehen, wie nach den vom *Hemialbumin* zum Hemipepton führenden. Die letzteren waren die wichtigern, da nur das *Hemipepton* fehlte. In der *Hemialbumose* fand sich der gesuchte Körper, denn er lieferte mit Pepsin-Säure das gesuchte tryptisch vergängliche Hemipepton. In den durch normale Pepsinlösung zwar verdaulichen, jedoch am schwersten verdaulichen Antheile des in Lösung gegangenen Albumins wurde ein Körper gefunden, dessen Pepton dem Trypsin widersteht, der also die *Antialbumose* repräsentirt. Der gegen siedende verdünnte Säure resistente Theil des Eiweifses, welcher schon von Schützenberger (3) dargestellt ist, wird von Kühne und Chittenden als *Antialbumid* aufgeführt. Der bei der Bearbeitung des Albumins im Allgemeinen eingehaltene Gang war folgender : Die Eiweifsstoffe wurden mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, die ungelöst gebliebenen Albumide in Soda gelöst, mit Säuren wieder gefällt und nachdem sie in Folge dieser Behandlung in verdünnter Salzsäure löslich geworden, mit Pepsin-Salzsäure digerirt, um alles ungespaltene, als Syntonin beigemengte Albumin zu entfernen; beim

(1) Zeitschr. Biol. **19**, 159. — (2) Verhandl. naturhist. med. Vereins Heidelberg, N. F. **1**, 236. — (3) JB. f. 1875, 808.

Neutralisiren der Verdauungslösung fiel das gesammte Albumid aus. Darauf wurde der Körper in Soda gelöst, mit peptonfreiem Trypsin behandelt, worauf zunächst eine merkwürdige, an die Caseïngerinnung durch Lab erinnernde Ausscheidung erfolgte, die aber nach längerer Digestion unter Sodazusatz theilweise in Lösung ging. Aus dieser Lösung, die frei von Leucin und Tyrosin ist, wurde das Antipepton gewonnen, nachdem durch Neutralisiren mit Säure das unveränderte Albumid abgeschieden war. — Das Antipepton wurde auch noch auf einem anderen Wege gewonnen. Eine Pepsinverdauung wurde entweder nach ziemlich langer Dauer, oder nach kürzerer, sehr energischer Wirkung unterbrochen, das letzte Neutralisationspräcipitat abgetrennt und durch weitere Pepsinwirkung für sich in Antipepton verwandelt. Dabei ergab sich zugleich eine neue Entstehungsweise des *Antialbumids*, indem es gelang, aus der durch Pepsin erhaltenen Antialbumose mittelst Trypsin das erwähnte merkwürdige Albumidgerinnsel zu erzeugen. — Die Stoffe der Hemigruppe wurden theils durch Sieden mit Schwefelsäure, theils durch Pepsinverdauung erhalten, indem man die Einwirkung zeitlich unterbrach. Die Säurewirkung ergab viel Pepton neben der Hemialbumose, die Verdauung wenig Pepton und viel Hemialbumose. Endlich wurde Hemipepton aus der Hemialbumose durch Pepsin-Säure darzustellen versucht. Sämmtliche primären Spaltungsproducte zeigten zwar die allgemeinen Eiweifsreactionen, wurden aber mit Natron und Kupfervitriol roth, nicht violett. Die Antialbumide sind durch die Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, die Hemialbumosen besonders durch die Löslichkeit ihrer Fällungen verschiedenster Art bei Siedehitze und Wiederausscheidung beim Erkalten charakterisirt. Um Fäulnifs zu vermeiden, wurde den sauren Lösungen Salicylsäure, den neutralen und alkalischen Thymol zugesetzt. Es wurden verarbeitet : Eieralbumin, Eiweifsstoffe des Blutserums, Syntonin und Fibrin; die gewonnenen Resultate müssen im Originale nachgesehen werden, ferner gestatten die aus den Resultaten gezogenen Folgerungen einen kurzen brauchbaren Auszug nicht.

E. Schulze und J. Barbieri (1) haben den Nachweis geliefert, daſs bei der *Zersetzung der Eiweiſskörper* durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Habermann in geringer Menge *Phenylamidopropionsäure* entsteht.

Dieselben (2) haben einen Beitrag zur Kenntniſs der *Producte* geliefert, *welche bei der Zersetzung der Eiweiſsstoffe durch Säuren und Alkalien entstehen.* Sie zerlegten einerseits *Conglutin* (3), andererseits die aus Kürbissamen (4) erhaltene Eiweiſssubstanz sowohl nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Habermann (5), als nach dem von Schützenberger (6) und erhielten nebst den von diesen Forschern bereits beschriebenen Zersetzungsproducten auch eine Substanz, die bei der Oxydation Benzoësäure liefert und die Sie für *Phenylamidopropionsäure* oder deren Homologe halten. Sie sind der Meinung, daſs sich diese Substanz auch bei der Spaltung thierischer Eiweiſskörper bilde, daſs sie von Hlasiwetz und Habermann übersehen wurde, weil sie in die Mutterlaugen überging, daſs ferner Schützenberger's *Tyroleucin* (7) eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit Phenylamidopropionsäure sei und daſs möglicherweise die sogenannten *Leuceïne* (8) Gemenge von Amidosäuren der Fettreihe mit Phenylamidopropionsäure seien. Wenn diese Ansichten richtig sind, so bestände das bei der Eiweiſszersetzung entstehende Amidosäuregemenge aus Amidosäuren der Asparaginsäurereihe, aus Amidosäuren der Leucinreihe, aus Tyrosin und aus Phenylamidopropionsäure, eventuell Homologen derselben.

Jac. G. Otto (9) hat die *Umwandlung des Fibrins durch Pankreasferment* untersucht. Er lieſs einen wässerigen Auszug von Rindspankreas auf frisch dargestelltes gewaschenes Fibrin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und hinderte die Fäul-

(1) Ber. 1883, 1711. — (2) Chem. Centr. 1883, 230. — (3) JB. f. 1882, 1133. — (4) JB. f. 1881, 994. — (5) JB. f. 1873, 835. — (6) JB. f. 1875, 808. — (7) JB. f. 1876, 853. — (8) JB. f. 1876, 853. — (9) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 128.

nifs dadurch, dafs Er der Masse etwas Aether zusetzte. Die auf diese Weise entstehenden Umwandlungsproducte waren : 1) eine Globulinsubstanz, welche höchst wahrscheinlich mit dem *Serumglobulin* identisch ist, 2) eine sehr geringe Menge von *Propepton*, welches dem bei der Pepsinverdauung entstehenden Propepton sehr ähnlich ist, 3) das *Pankreaspepton*, welches mit dem bei der Pepsinverdauung entstehenden Pepton entweder identisch, oder doch sehr verwandt ist. Otto findet, dafs das Pepton weniger Kohlenstoff und Stickstoff enthält, als der Eiweifskörper, aus dem es entstand. Maly (1), sowie Henninger (2) hatten Pepton und Eiweifskörper gleich zusammengesetzt gefunden. Otto hält die Peptone für Hydratationsproducte der Eiweifskörper, wie diefs auch Kossel (3), Kühne und Chittenden (4) thun. Endlich 4) wurde das von Kühne entdeckte *Antipepton* beobachtet; Otto fand die Zusammensetzung etwas abweichend von der, welche Kühne und Chittenden angeben.

A. Gautier und A. Étard (5) haben Ihre (6) Untersuchungen über die Producte der *Eiweifsfäulnifs* fortgesetzt. Sie verarbeiteten das Fleisch verschiedener Säugethiere, Fische und Mollusken, ferner Eieralbumin. — Die gefaulten Massen wurden bei niederer Temperatur im Vacuum destillirt, das Destillat enthielt : kohlens. Ammon, Phenol, *Skatol*, Trimethylamin und flüchtige Fettsäuren. Der Destillationsrückstand wurde zuerst mit Aether (B), dann mit Alkohol (C) ausgezogen, das bei dieser Behandlung unlöslich gebliebene mit verdünnter Salzsäure gekocht, abgedampft und dann mit Alkohol extrahirt (D); diese letztere alkoholische Flüssigkeit wurde zuerst mit neutralem, dann mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Aus der Lösung (B) wurde mittelst Platinchlorid eine Base abgeschieden, welche ein *Hydrocollidin* (7) war, ferner wurde ein leicht lösliches Platindoppelsalz erhalten, das sich schon bei 100° zersetzt

(1) JB. f. 1875, 818. — (2) JB. f. 1878, 985. — (3) JB. f. 1880, 1044. — (4) Siehe S. 1375. — (5) Compt. rend. 97, 263. — (6) JB. f. 1882, 1236. — (7) Vgl. JB. f. 1882, 1239.

und wahrscheinlich ein Gemenge war, endlich enthielt diese Lösung noch die Kalkverbindung der *Amidostearinsäure*. Aus dem Gemisch der Fäulnifsproducte von Fisch- und *Rindfleisch* geht in den Aether eine Amidosäure von der Formel $C_8H_{20}N_2O_3$ über, dieselbe wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Caprylsäure, Capronsäure und Essigsäure zerlegt. — Die alkoholische Lösung (C) liefert Leucine und Leuceïne und zwar besonders solche aus den Reihen C_5 und C_6. Aus *Fischfleisch* erhält man eine in Lamellen krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{26}N_2O_6$; dieselbe ist als ein *Hydrat* eines von Schützenberger (1) erhaltenen *Glucoproteïnes* $C_{11}H_{22}N_2O_4$ zu betrachten; sie liefert beim Erhitzen mit Aetzkali : Wasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure und ein Theil zerlegt sich in die entsprechenden Leucine und Leuceïne. Durch Destillation mit Sand bei 280° entsteht ein bei 92 bis 93° siedendes Amylamin. — In einer zweiten Abhandlung (2) werden die Säuren besprochen, welche bei der Eiweifsfäulnifs entstehen, indem die zuerst gebildeten Leucine und Leucoproteïne durch Hydratation weiter zersetzt werden; es erscheinen dann die entsprechenden Säuren gebunden an Ammoniak. Bis jetzt wurden folgende Säuren abgeschieden : I. Aus der Fettsäurereihe : Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Palmitinsäure; II. Aus der Acrylsäurereihe : Acrylsäure und Crotonsäure; III. Aus der Milchsäurereihe : Glycolsäure, gewöhnliche Milchsäure, Valeromilchsäure; IV. Aus der Oxalsäurereihe : Oxalsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure; V. Von stickstoffhaltigen Säuren : die Säure $C_9H_{15}NO_4$, Amidostearinsäure, Leucine und Leuceïne.

J. Tarchanoff (3) beschreibt Verschiedenheiten des *Eiereiweifses* bei befiedert geborenen *(Nestflüchtern)* und bei nackt geborenen *(Nesthockern) Vögeln* und die Verhältnisse zwischen dem *Dotter* und dem Eiereiweifs.

(1) JB. f. 1877, 913. — (2) Compt. rend. **97**, 325. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 368.

Nach P. Carles (1) hat frisches *Hühnereigelb* im Durchschnitte folgende Zusammensetzung :

Wasser	52,45	Proc.
In Aether lösliches Oel	31,50	„
Sonstige organische Stoffe	14,39	„
Salze	1,66	„

O. Hammarsten (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das *Fibrin* und seine *Entstehung aus Fibrinogen* fortgesetzt. Denis (4) hatte drei Modificationen von menschlichem Fibrin unterschieden : 1) *Fibrine concrète modifiée* aus geschlagenem arteriellen Blut oder durch Verdünnen von in Glaubersalzlösung aufgefangenem venösen Blute mit Wasser erhalten; dasselbe ist unlöslich in Salzlösungen und identisch mit dem gewöhnlichen Fibrin. 2) *Fibrine concrète globuline*, aus in Ruhe geronnenem venösen Blute erhalten; es quillt in 10 procentiger Kochsalzlösung. 3) *Fibrine concrète pure*, aus venösem Blute durch Schlagen gewonnen, soll in Kochsalzlösung völlig löslich sein. Diese von Eichwald (5) bestrittenen Unterscheidungen hält Hammarsten aufrecht, Er sieht das erstgenannte, in Salzlösungen unlösliche Fibrin als das *typische* an. Das Quellen der zweiten Modification wird durch die in gröfserer Menge beigemischten weifsen Blutkörperchen bedingt. Die dritte, lösliche Modification von Denis, unter besondern Cautelen aus Menschenblut erhalten, gewann Hammarsten aus reinem Pferdeblutfibrinogen; Er erinnert daran, dafs aus einem nicht ganz typischen Fibrinogen, sowie bei starker Verunreinigung mit Paraglobulin ein lösliches Fibrin erhalten wird, desgleichen wird aus einer Lösung von ganz typischem Fibrinogen durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Alkali (0,015 bis 0,03 Proc.) ein lösliches Fibrin erhalten, die Gerinnung wird durch den Alkaligehalt wesentlich verzögert.

(1) Dingl. pol. J. **247**, 47. — (2) Ber. 1883, 1109; Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 437. — (3) JB. f. 1880, 1038. — (4) Nouvelles études chimiques, physiologiques et médicales sur les substances albuminoïdes. Paris 1856 und Mémoire sur le sang. Paris 1859. — (5) Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen. Berlin 1873.

Durch diese Beobachtungen ist zwar gezeigt, dafs man ein lösliches Fibrin erhalten kann, aber die ungleiche Beschaffenheit des aus arteriellem und venösem Menschenblute durch Schlagen gewonnenen Fibrins ist dadurch nicht zu erklären. — Hammarsten stellte aus Fibrinogenlösungen, die frei von Paraglobulin waren, mittelst Fibrinferment Fibrin dar und fand dabei, dafs das *Fibrinogen* stets weniger Fibrin liefert, als sein eigenes Gewicht beträgt (es wurden 61,63 bis 94,1 Proc. erhalten). Bei der Gerinnung verschwindet das Fibrinogen vollständig aus der Lösung, es findet sich aber nach der Fibrinausscheidung in der Flüssigkeit eine bei 64° coagulirende Globulinsubstanz, die auch im Blutserum nachgewiesen wurde. Es liegt demnach die Annahme sehr nahe, dafs das Fibrinogen bei der Blutgerinnung in zwei neue Eiweifsstoffe sich spaltet, von denen der eine, die Hauptmasse bildend, sich als Fibrin ausscheidet, während der andere als ein bei 64° gerinnendes Globulin in Lösung bleibt; diese Globulinsubstanz ist ärmer an Stickstoff, als das Fibrin und als das Fibrinogen. Dieselbe Spaltung des Fibrinogens erfolgt, wenn man die Lösung desselben auf 56 bis 60° erwärmt, wobei Gerinnung eintritt. Auch Denis hatte die Blutgerinnung für einen Spaltungsprocefs gehalten. Bei der Gerinnung dürfte eine Zwischenstufe, das *lösliche Fibrin*, entstehen, von dem ein Theil in unlösliches Fibrin übergeht, während der Rest, vielleicht durch Oxydation, ein Globulin liefert.

O. Hammarsten (1) hat durch eine eingehende Untersuchung die Frage, ob das *Caseïn ein einheitlicher Stoff* sei, bejaht und dadurch die Angaben von Danilewsky und Radenhausen (2), denen zufolge das Caseïn als ein Gemenge von Caseoalbumin und Protalbstoffen bezeichnet wird, widerlegt. Hammarsten rechnet das Caseïn zu der Gruppe der im Thierkörper weit verbreiteten *Nucleoalbumine*, deren best bekanntes Glied es ist. — Durch zahlreiche Elementaranalysen wurde folgende mittlere Zusammensetzung ermittelt : C 52,96

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 227. — (2) JB. f. 1880, 1036.

Proc., H 7,05 Proc., N 15,65 Proc., S 0,716Proc., P 0,847 Proc., O 22,78 Proc. — A. Danilewsky (1) hat in einem Aufsatze, welcher den Titel trägt : Zur vorläufigen Abwehr, die Einwendungen von Hammarsten gegen Seine und Radenhausen's Arbeit zum Theil anerkannt, zum Theil aber zu widerlegen gesucht und will in einer ausführlichen Arbeit mit neuen Versuchsresultaten für Seine Ansichten eintreten. Er bleibt bei Seiner Ansicht, daſs das Caseïn ein Gemenge von zwei Substanzen ist, als die Er nun *Nucleoalbumin* und *Nucleoprotalbstoff* oder *Nucleoalbuminsäure* bezeichnet. Das Detail muſs im Originale nachgesehen werden.

H. A. Landwehr (2) hat nachgewiesen, daſs *Mucin* und *Metalbumin* nicht als chemische Individuen, sondern als Gemenge aufzufassen sind. Das *Gallenmucin* ist ein Gemenge von Globulinsubstanzen mit Gallensäuren, das *Mucin der Weichthiere* (Weinbergschnecke) ein Gemenge von *Achrooglycogen* (3) mit Eiweiſs und das *Mucin* der *Submaxillardrüsen* ein Gemenge von Eiweiſskörpern mit *thierischen Gummi* (4). Auch das *Metalbumin* ist ein Gemenge von Eiweiſs mit thierischem Gummi. Daſs das *Paralbumid* ein Gemenge von Eiweiſs und Metalbumin ist, hat schon Hammarsten (5) bewiesen.

E. Salkowski (6) empfiehlt zum Nachweise des *Paralbumins* folgende Reaction anzuwenden : die zu prüfende Flüssigkeit wird verdünnt, durch Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung gefärbt und dann vorsichtig unter Umschütteln so lange mit $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure versetzt, bis die Reaction umgeschlagen, d. h. die rothe Farbe verschwunden ist. Man erhitzt aufs Neue zum Sieden und tropft nöthigenfalls, d. h. wenn die rothe Farbe wieder auftritt, noch etwas Säure zu. Filtrirt man die gekochte Flüssigkeit, so sind die Filtrate, wenn Paralbumin vorhanden ist, trüb, wenn die Flüssigkeit Paralbumin nicht enthält, klar.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 427. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 114. — (3) Siehe JB. f. 1881, 998. — (4) Siehe diesen JB. : Thierchemie. — (5) JB. f. 1882, 1187. — (6) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 118.

W. Kühne (1) hat den Eiweiſskörper, welchen Bence-Jones (2) zuerst im Harne eines an Osteomalacie Leidenden beobachtet hatte, einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen und nachgewiesen, daſs derselbe *Hemialbumose* ist. Kühne hat alle wesentlichen Reactionen sowohl an einem frischen Harn, welcher Hemialbumose enthielt, studirt, als auch das durch Fällen mit Alkohol aus dem Harne dargestellte Präparat untersucht.

O. Löw (3) hat *Eiweiſs* und *Pepton* nach verschiedenen Richtungen untersucht; Er giebt darüber folgendes Resumé : 1) der Schwefelgehalt des *Albumins* wird nicht zu 1,3 Proc. gefunden, wie Harnack (4) angiebt, sondern zu 1,7 bis 1,8 Proc., wie schon Lieberkühn (5) fand. Ein wesentlicher Unterschied im Schwefelgehalt von Eiweiſs und Pepton besteht nicht. 2) Wir sind nicht berechtigt, auf Grund der bis jetzt beobachteten Thatsachen anzunehmen, daſs ein Theil des Stickstoffes im Eiweiſs lockerer gebunden ist, als der andere. 3) Bei der Spaltung des Albumins resp. Peptons durch Trypsin wird Harnstoff nicht erhalten. 4) Es liegt kein Grund vor, die empirische Eiweiſsformel Lieberkühn's abzuändern. 5) Aus den von Harnack (6) beschriebenen Kupferalbuminaten, sowie aus den von Löw dargestellten Silberalbuminaten folgt, daſs die Molekulargröſse des Albumins der verdreifachten Lieberkühnschen Formel entspricht. 6) Das Pepton liefert unter den gleichen Umständen silberreichere Verbindungen, als das Albumin und die beobachteten Verhältnisse finden ihre einfachste Erklärung in der Annahme, daſs das Molekül des *Peptons* ein Drittel so groſs, wie das des Albumins ist, daſs beide Körper in einem Polymerieverhältnisse zu einander stehen und die Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ die Molekulargröſse des Peptons ausdrückt.

(1) Zeitschr. Biol. **19**, 209. — (2) JB. f. 1847 und 1848, 930. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 393. — (4) JB. f. 1881, 996. — (5) JB. f. 1852, 692. — (6) JB. f. 1881, 996.

A. Pöhl (1) giebt an, dafs fast alle thierischen und pflanzlichen Gewebe im Stande sind, *Eiweifskörper* in *Pepton* umzuwandeln. Er ist der Meinung, dafs die Structur der Eiweifskörper beim Uebergange in Pepton keine Aenderung erleide. — Derselbe (2) hat einen Auszug Seiner (3) Dissertation über das Pepton veröffentlicht.

E. Brücke (4) hat eine Untersuchung über das *Alkophyr* (5) und über die wahre und die sogenannte *Biuretreaction (Peptonreaction)* ausgeführt. Die Analogien zwischen Peptonreaction und Biuretreaction gehen weiter, als man bisher wufste. Eine durch Kupfervitriol und Aetzkali roth gefärbte Biuretlösung wird lasurblau, wenn man in dieselbe anhaltend Kohlensäure leitet, und wieder roth auf Zusatz von Kalilauge; ebenso verhält sich eine Alkophyrlösung. Biuret löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert abgeschieden; löst man Alkophyr in kalter concentrirter Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser, so fällt eine Substanz heraus, die mit Kupfervitriol und Kali ebenso roth wird, wie Alkophyr. Es schien nicht unwahrscheinlich, dafs die Biuretreaction durch einen sowohl im Biuret als im Alkophyr enthaltenen Atomcomplex bedingt sei und es schien nicht unmöglich Alkophyr oder einen Bestandtheil desselben in Biuret überzuführen; in dieser Richtung angestellte Versuche haben aber nur negative Resultate ergeben; es wurde weder Biuret erhalten, noch zeigte das Alkophyr die wahre, charakteristische Biuretreaction. Wenn man nämlich Kupferhydroxyd mit festem Biuret in wenig Kalilauge löst und die Lösung langsam verdunsten läfst, so erhält man rothe Krystalle, dergleichen konnten aber aus Alkophyr nicht erhalten werden. Das Rohmaterial zu den Untersuchungen über Alkophyr wurde durch Einwirkung einer mit Phosphorsäure bereiteten Pepsinlösung auf Fibrin, Eindampfen des Filtrates mit gefälltem kohlens. Kalk, Extrahiren des Abdampfrückstandes mit 95 procentigem Weingeist und

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 22. — (2) Ber. 1883, 1152. — (3) JB. f. 1882, 1138. — (4) Monatsh. Chem. 4, 203. — (5) JB. f. 1870, 900.

Eindampfen der filtrirten weingeistigen Lösung als amorphe Substanz erhalten. Durch ein complicirtes Reinigungsverfahren wurde aus diesem Rohmaterial eine Substanz gewonnen, welche die Biuretreaction sehr schön zeigte, frei von bleischwärzendem Schwefel war, aber noch Schwefel enthielt, der durch Schmelzen mit Kali und Salpeter, sowie durch Natrium und Nitroprussidnatrium nachweisbar war. Brücke präcisirt die Reaction, welche Kupferoxyd und Kali mit Alkophyr hervorbingen und die Er für die Beurtheilung von dessen Reinheit vorläufig noch als werthvoll bezeichnet. — Alkophyr mit Salzsäure 3 Stunden auf 100° erwärmt, wird mit Kali und Kupfervitriol purpurviolett und indigoblau. Erwärmen mit Salpetersäure, sowie mit Schwefelsäure hebt die Biuretreaction auf, nicht so Kochen mit Barytwasser. Alle nun untersuchten Alkophyrpräparate wurden durch Zucker und Schwefelsäure roth, mit Eisessig und Schwefelsäure wurden sie hochgelb, orange, selbst roth und es zeigte die Flüssigkeit schöne Fluorescenz. — Das Alkophyr ist auch in käuflichem, weingeisthaltigem Amylalkohol löslich. — Zum Schlusse bespricht Brücke die Schwierigkeiten, welche der scharfen Trennung der Peptonreaction und der unter gleichen Bedingungen eintretenden Eiweifsreaction entgegenstehen; dieselben wären bei den colorimetrischen Peptonbestimmungen zu überwinden, wenn zugleich Eiweifs oder Leim zugegen sind. Aber eine andere Schwierigkeit steht dieser Methode entgegen, die nicht zu überwinden ist; es entstehen nämlich bei der Eiweifsverdauung wahrscheinlich mehrere Substanzen, die durch Kupferoxyd und Kali roth werden und verschiedene Kupfermengen aufnehmen.

Pflanzenchemie.

J. le Conte (1) weist nach, dafs E. H. Cook's (2) Berechnung der in der *Atmosphäre* enthaltenen *Kohlensäure* fehlerhaft

(1) Phil. Mag. [5] **15**, 46. — (2) JB. f. 1882, 1140.

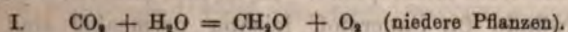
st. Er findet die Kohlensäuremenge der Atmosphäre, wenn 4 in 10000 angenommen werden, 1631845 × 10^9 cm, wenn 3 in 10000 angenommen werden, 1223884 × 10^9 cm. — E. H. Cook (1) erkennt diese Berichtigung an, macht aber darauf aufmerksam, dafs seine Schlüsse und Argumente trotz des Fehlers aufrecht bleiben.

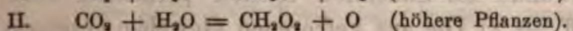
A. Müntz und E. Aubin (2) haben Betrachtungeu über den *Ursprung* des *gebundenen Stickstoffes* auf der Erdoberfläche veröffentlicht. Sie stellen die Processe, durch die aus dem Stickstoff der Luft Stickstoffverbindungen gebildet werden, jenen gegenüber, welche die Stickstoffverbindungen zerlegen und freien Stickstoff abscheiden und weisen darauf hin, wie wichtig es ist, zu wissen, ob diese entgegengesetzt wirkenden Processe einander das Gleichgewicht halten oder nicht. Ueber die Menge der durch die atmosphärische Elektricität gebildeten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes weifs man wenig, es müfsten namentlich zur Erweiterung unserer Kenntnisse Bestimmungen der Salpetersäure und salpetrigen Säure im Regenwasser der tropischen Regionen gemacht werden, wozu ein geeignetes Verfahren angegeben wird. Wenn sich durch diese Untersuchungen ergeben sollte, dafs in den Tropen die durch die atmosphärische Elektricität entstehenden Quantitäten von Stickstoffsauerstoffverbindungen nicht gröfser sind, als bei uns, dann mufs man eine andere Ursache für die Bildung solcher Verbindungen suchen und diese ist gefunden in den an der Luft vor sich gehenden lebhaften Verbrennungen. Wenn man nämlich Metalle oder Metalloïde an der Luft verbrennt, so wird stets eine gewisse Menge von Stickstoffsauerstoffverbindungen gebildet. Es läfst sich nun annehmen, dafs in früheren geologischen Perioden auf der Erde solche Verbrennungen im grofsen Mafsstabe stattfanden und dafs durch sie ein Vorrath von Salpetersäure gebildet wurde, der durch die Pflanzen langsam aufgezehrt wird, ohne dafs ein genügender Ersatz dafür geschaffen wird.

(1) Phil. Mag. [5] 15, 151. — (2) Compt. rend. 97, 240.

Th. Weyl (1) hat einen Apparat zur Beobachtung und Messung der *Sauerstoffausscheidung grüner Gewächse* angegeben.

T. L. Phipson (2) hat beobachtet, daſs *Protococcus pluvialis* und *Protococcus palustris* continuirlich beträchtliche Mengen von Sauerstoff entwickeln, wenn dieselben unter Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Er giebt einen einfachen *Apparat* an, der gestattet, diese Thatsache zu demonstriren und das entwickelte Gas für die Analyse aufzusammeln. Die Zerlegung der Kohlensäure und Abscheidung des Sauerstoffes durch die Pflanzen vollzieht sich nach den beiden folgenden Gleichungen :


I. $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$ (niedere Pflanzen).


II. $CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + O$ (höhere Pflanzen).

O. Löw (3) hat Gegenbemerkungen gemacht zu der Kritik Baumann's (4) über die von Ihm und Th. Bokorny (5) veröffentlichte Schrift : „Die chemische Kraftquelle im lebenden *Protoplasma*".

O. Löw (6) behandelte die Frage : *Ob Arsenverbindungen Gift für pflanzliches Protoplasma sind.* Arsenige Säure und Arsensäure wirken auf Algen tödtend, aber nicht als specifische Gifte, sondern weil sie Säuren sind, sie sind nicht giftiger als Essigsäure oder Citronensäure; das Protoplasma der meisten Algen ist eben gegen jede saure Substanz sehr empfindlich. In einer Lösung von arsens. Kalium, welche von diesem Salze 0,2 g im Liter enthielt, entwickelten sich Algen ganz normal und lebten Infusorien munter fort. Selbst in einer Lösung, welche 1 pro Mille arsens. Kalium enthielt, entwickelten sich Algen, lebten Insectenlarven und Infusorien wochenlang, dagegen starben darin nach kurzer Zeit Schnecken, Wasserasseln und Wasserkäfer. — Für niedere Thiere und manche niedere Pflanzen ist das Arsen, in Form neutraler Salze angewendet, kein Gift; erst wenn die Differenzirung des Protoplasma's in

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 374. — (2) Chem. News **48**, 205. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 363. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1144. — (5) JB. f. 1882, 1144. — (6) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 111.

gewissen Organen höherer Thiere einen specifischen Grad erreicht, kommt die giftige Wirkung der Arsenverbindungen zum Vorschein.

Untersuchungen über das *Verhalten von vegetabilischen Geweben und von Stärke und Kohle* haben J. Böhm (1) zu folgenden Resultaten geführt : 1) Die ersten Portionen der aus *Kork* und aus frischem oder trockenem *Nadelholz* in den Toricelli'schen Raum entweichenden Luft enthalten um 6 bis 12 Proc. mehr Sauerstoff, als die ursprünglich in dem Gewebe enthaltene Luft, obwohl letztere ebenso zusammen gesetzt ist, wie die freie Atmosphäre. Es ist dies dadurch bedingt, daſs die Zellwände für Sauerstoff leichter permeabel sind, als für Stickstoff. — 2) Die aus gefrorenen Geweben gesaugte Luft ist sauerstoffarm und kohlensäurefrei. 3) Aus jüngerem Kernholze von *Robinia* entweicht in den Toricelli'schen Raum nur sehr wenig Luft. Lag das Holz in gröſseren Stücken während längerer Zeit in mäſsig feuchtem Raume, so enthält das aus demselben gesaugte Gas nur wenig Sauerstoff und etwas Kohlensäure. 4) Werden trockene Pflanzentheile in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit aufbewahrt, so wird ein Theil des Sauerstoffs der eingeschlossenen Luft unter Bildung einer relativ geringen Menge von Kohlensäure verbraucht. 5) Trockene Feilspähne des Holzes und Stärkekörner absorbiren ihr fünf- bis sechsfaches Volumen Kohlensäure, Feilspähne des Korkes jedoch verhältniſsmäſsig nur wenig. Aus Stärke entweicht das absorbirte Gas im leeren Raume selbst bei 98° nicht vollständig, wohl aber beim Kochen derselben in Wasser. 6) Im limitirten Raume wird in dem Lumen allseitig geschlossener Zellen sowohl Kohlensäure, als Sauerstoff und Wasserstoff verdichtet. Es ist dies dadurch bedingt, daſs die genannten Gase durch die Zellwände leichter diffundiren als Stickstoff, und daſs sich die Druckdifferenzen in Folge von Pression nur sehr langsam und vollständig vielleicht niemals ausgleichen. 7) Vom Zellsafte einer durch Brühen getödteten Kartoffel und Mohrrübe wird mehr als sein

(1) Botan. Zeitung 1883, Nr. 32 bis 34.

eigenes Volumen Kohlensäure absorbirt und kann im leeren Raume selbst bei 100° nicht mehr vollständig abgeschieden werden. Feuchte Stärkekörner und Zellwände absorbiren, abgesehen von dem in ihnen enthaltenen Wasser, keine Kohlensäure. 8) In gewöhnlicher *Holzkohle* ist die Luft nur wenig verdichtet. Die ersten Portionen, welche aus derselben in den Toricellischen Raum entweichen, sind reicher an Sauerstoff als die späteren, im Ganzen ist die ausgesaugte Luft aber ebenso zusammengesetzt, wie die freie Atmosphäre. Frisch geglühte Holzkohle absorbirt ihr mehrfaches Volumen Luft und relativ mehr Sauerstoff als Stickstoff. Letzterer kann vollständig, ersterer selbst beim Kochen in Wasser nur mehr theilweise abgeschieden werden. 9) Frisch gepulverte Steinkohle absorbirt weder Stickstoff noch Wasserstoff, mäfsig viel Kohlensäure, aber, und zwar mit abnehmender Intensität, sehr viel Sauerstoff, welcher wahrscheinlich zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen verwendet wird.

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und R. Warington (1) haben einen Beitrag zur Chemie der sogenannten *Zauberringe* geliefert; das sind nämlich Kreise von dunkelgrünem *Grase*, welche sich häufig auf Weideland finden. Es wurden Untersuchungen des Bodens an verschiedenen Stellen, auf denen sich solche Zauberringe zeigten, vorgenommen. Die auf den Zauberringen wachsenden Pilze nehmen Stickstoff aus dem Boden auf, gehen unter und dienen als stickstoffreicher Dünger einem üppigen Graswuchse; der atmosphärische Stickstoff durfte dabei nicht assimilirt werden. Der üppige Graswuchs, welcher den Pilzen folgt, ist dadurch zu erklären, dafs die Pilze aus dem Boden mehr Stickstoff aufzunehmen vermögen, als die Gräser.

A. B. Griffiths (2) hat den Einflufs von *Eisensalzen und Phosphaten* im Boden auf das *Wachsthum der Pflanzen* untersucht und dabei gefunden, dafs die Pflanzen, welche in einem Boden wachsen, der lösliche Eisensalze und lösliche Phosphate

(1) Chem. Soc. J. **43**, 208. — (2) Chem. News **47**, 27.

... gesunder und kräftiger sind, als die in einem Bode... ...en, der diese Verbindungen nicht enthält, dafs ferner d... ...ter den ersteren Bedingungen wachsenden Pflanzen mehr Eise... ...und Phosphate aufnehmen und diefs besonders, wenn s... ...dem Sonnenschein und dem Regen frei ausgesetzt sind. — I... ...schlufs an diese Arbeit hat Er (1) den Nachweis geliefer... ...dafs die Pflanzen (Wälschkohl), welche in einem mit Eisensulf... ...versetzten Boden wachsen, eine Asche liefern, die viel reicher a... Eisenoxyd ist, als die Asche solcher Pflanzen, welche in gewöh... ...lichem Boden wachsen. Bei der mikroskopischen Untersuchung d... ...eisenreichen Pflanzen wurden Kryställchen gefunden, welc... nach den damit vorgenommenen Reactionen als Eisenvitri... krystalle anzusehen sind.

A. Jorissen (2) hat das Verhalten des *Amygdalins b... der Keimung* untersucht. Zunächst beobachtete Er, dafs i... den *Leinsamen* eine geringe Menge von Amygdalin enthalte... ist. Bei der Keimung der bittern Mandeln wird nur sehr weni... Blausäure gebildet und demgemäfs nur sehr wenig Amygdal... zerlegt; in den Keimwürzelchen kann man das Amygdalin leich... nachweisen, dasselbe wird also bei der Entwicklung der Pflan... nicht zerlegt; übrigens läfst sich von vornherein vermuthen, da... eine bedeutendere *Blausäure*entwicklung beim Keimen nic... stattfinden kann, weil sonst die sich entwickelnde Pflanze g... tödtet würde. Man kann sich von der schädlichen Wirkun... der Blausäure auf den Keimprocefs leicht überzeugen; Leinsame... welche mit verdünnter Blausäure befeuchtet werden, keime... nicht, während solche mit Wasser befeuchtet unter sonst gleiche... Bedingungen ganz gut keimen. Das Amygdalin findet sic... auch während der Blüthe in den Stengeln von *Linum usitatiss... mum* und *Linum perenne.* Durch vergleichende Bestimmunge... wurde nachgewiesen, dafs keimende Leinsamen mehr Amygdali... enthalten, als nicht gekeimte.

J. Böhm (3) hat den Nachweis geliefert, dafs in Chlor...

(1) Chem. Soc. J. 43, 195. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] 5, 751; 6, 718. — (3) Chem. Centr. 1883, 317.

phyll- und Etiolinkörnern, sowie in anderen Zellen *Stärkebildung* aus *Zucker* erfolgt, welcher künstlich von aufsen zugeführt wurde. Sowohl in entstärkten, als in vergeilten Blättern, sowie in Stiel- und Stengelstücken von Phaseolus multiflorus erscheint bisweilen schon nach 24 Stunden Stärke, wenn dieselben auf Zuckerlösung gelegt, resp. mit den Enden in dieselbe eingetaucht werden; Rohrzucker und Stärkezucker verhalten sich dabei gleich, die Stärkemenge, welche entsteht, hängt von der Concentration der Zuckerlösung ab. Nach diesem Ergebnisse hat Böhm noch versucht, ob Zuckerlösung von den Wurzeln aufgenommen und weitergeleitet wird; es hat sich ergeben, dafs diefs thatsächlich geschieht und damit ist festgestellt, dafs die Pflanzen geeignete organische Substanzen von aufsen aufnehmen und thatsächlich verwerthen.

R. Kayser (1) hat das Vorkommen von *Rohrzucker* und einigen seiner *Umwandlungsproducte* im Organismus von *Pflanzen* studirt; Er bestimmte in dem Safte oder in wässerigen Auszügen der Blätter und Beeren von *Vitis vinifera*, der Blätter und Früchte von *Pirus communis*, der Blätter und Rübe von *Beta vulgaris*, der Blätter, Stengel und Knollen von *Solanum tuberosum*, der Blätter und Zwiebelknollen von *Allium cepa*, der Blätter, Blüthenknospen und Wurzeln von *Brassica oleracea cauliflora*, endlich der Nadeln und jungen Triebe von *Picea excelsa* den Rohrzucker, Invertzucker und die freie Säure. Rohrzucker wurde in allen diesen Pflanzentheilen gefunden. In den Blättern wird aus dem Stärkemehl vorzugsweise Rohrzucker gebildet, welcher erst auf dem Wege durch die übrigen Organe theilweise oder ganz in Invertzucker umgewandelt wird. Nur ein sehr geringer Theil des in den Blättern gebildeten Zuckers gelangt in die Früchte. An der Kartoffelstaude wurde Folgendes beobachtet: der in den Blättern aus Stärkemehl entstandene Rohrzucker ist vor der Reife neben Invertzucker in die Knollen gelangt, es ist zweifelhaft, ob der erstere oder letztere oder beide zur Rückbildung des Stärkemehls dienen. Der grofse

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 461.

Gehalt des *Honigthaues* an Rohrzucker erklärt sich nun leicht: die den Honigthau hervorrufenden Aphisarten stechen nur die Blattstellen an, welche vorwiegend Rohrzucker enthalten.

V. Jodin (1) hat die Rolle der *Kieselsäure* beim *Wachsthum des Mais* untersucht. Er findet, dafs man aus einem Maiskorn vier aufeinander folgende Generationen in kieselsäurefreien Medien züchten kann und dafs alle erzielten Pflanzen normal aussehen. Vergleichende Analysen von Pflanzen, die in Wasser gezogen waren, dem bestimmte Mengen von Salzen zugesetzt waren und von solchen Pflanzen, die im Boden gezogen waren, ergaben, dafs nicht nur der Kieselsäuregehalt, sondern auch der Gehalt an Kali und Phosphorsäure bedeutend variiren. An diese experimentellen Ergebnisse wurden noch einige Betrachtungen über die Bedeutung der Mineralstoffe für die Pflanzen angeschlossen.

E. von Raumer (2) hat eine Reihe von Culturversuchen mit *Phaseolus multiflorus* ausgeführt zu dem Zwecke, die Rolle des *Kalks* und der *Magnesia* in der *Pflanze* aufzuklären. Diese Versuche sprechen dafür, dafs die Function des Kalks in der Bildung der Baustoffe für die Zellwand, die der Magnesia in dem Stärketransport in und aufser dem Chlorophyll und darum auch in der Bildung des letzteren liegt.

E. Bergmann (3) hat Untersuchungen über Vorommen und Bedeutung der *Ameisensäure und Essigsäure* in den *Pflanzen* angestellt, deren Ergebnisse Er folgendermafsen zusammenfafst: 1. Die Ameisensäure und Essigsäure finden sich als Bestandtheile des Protoplasmas durch das ganze Pflanzenreich verbreitet in den verschiedenartigsten Theilen eines Pflanzenorganismus und sowohl in chlorophyllhaltigen, als in chlorophylllosen Pflanzen. 2. Die Ameisensäure und Essigsäure sind als constante Stoffwechselproducte des vegetabilischen Protoplasma's anzusehen. 3. Es ist wahrscheinlich, dafs auch andern Gliedern der flüchtigen Fettsäurereihe, wie der Propionsäure,

(1) Compt. rend. 97, 344. — (2) Landw. Vers.-Stat. 29, 253. — (3) Chem. Centr. 1883, 184.

Buttersäure, Capronsäure, vielleicht der ganzen Reihe eine allgemeinere Verbreitung im Pflanzenreiche zukommt. 4. In einem Pflanzenorganismus, welcher durch Lichtentziehung an der Assimilation gehindert und dadurch in den Hungerzustand versetzt wird, findet eine Zunahme des Gehalts an flüchtigen Säuren statt. 5. Die Ameisensäure und Essigsäure gehören demnach, vorausgesetzt, daſs den homologen flüchtigen Fettsäuren eine gleiche Bedeutung im vegetabilischen Stoffwechsel zukommt, zu den Gliedern der regressiven Stoffmetamorphose. 6. In einem Pflanzenorganismus, welcher bei einer Temperatur, die unter dem Temperaturminimum des Wachsthums liegt, eine Zeit lang dem Lichte entzogen wird, findet keine Zunahme des Gehalts an flüchtigen Säuren statt. 7. Die Bildung der Ameisensäure und Essigsäure in der Pflanze scheint demnach von der Athmung einigermaſsen unabhängig zu verlaufen. 8. Die Ameisensäure und Essigsäure sind vorwiegend als Spaltungsproducte constituirender Bestandtheile des vegetabilischen Protoplasmas anzusehen.

A. Bazarow (1) hat nachgewiesen, daſs der in *Weinbergen* zur Bekämpfung des *Oïdium Tuckeri* ausgestreute Schwefel sich oxydirt und daſs die Luft in solchen Weinbergen schweflige Säure enthält, welche desinficirend wirkt.

C. F. Cross und E. J. Bevan (2) haben einen Beitrag zur Kenntniſs der *Lignification* geliefert. Sie betrachten die *Lignose* oder *Bastose* nicht als ein Gemenge, sondern als eine wahre chemische Verbindung. Die Eigenschaft, durch schwefels. Anilin gelb gefärbt zu werden, schreiben Sie nicht der Lignose, sondern Producten derselben, die vielleicht durch Oxydation entstanden sind, zu. Ein Vergleich des von Stenhouse und Groves (3) zuerst dargestellten *Mairogallols* mit dem Chlorderivat der Lignose (4) ergab, daſs eine Lösung von schwefligs. Natrium mit beiden Substanzen dieselbe Farbenreaction hervorbringt, woraus eine nahe Beziehung der Lignose zu den trihy-

(1) Ber. 1883, 386. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 18. — (3) JB. f. 1875, 441. — (4) JB. f. 1882, 1149.

drischen Phenolen abgeleitet wird. — Versuche, ein hö Chlorderivat der Bastose zu erzeugen, waren erfolgreicl wurden aus der Jutefaser einerseits, aus der Faser von . paradisiaca andererseits Chlorderivate erhalten, welche die gleiche Zusammensetzung nach der Formel $C_{28}H_{44}Cl$ besafsen. — Ueber das Verhalten der *Lignose* wurde noch gendes ermittelt : 1. Trockenes Chlor wirkt auf dieselbe ein, während bei Gegenwart von Wasser lebhafte Rea und Wärmeentwickelung erfolgt. 2. Der Furfurol bild Antheil übersteht die Einwirkung von Chlor, die mit behandelte Jutefaser liefert bei der Destillation mit Salz reichlich *Furfurol*. — In einer angefügten Note über die *ulminverbindungen* erinnern Cross und Bevan, dafs gechlorte Derivate dieser Verbindungen, welche Sestin dargestellt und beschrieben hat, dem von Ihnen erzeugten C derivate der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf K hydrate erhaltenen schwarzen Substanz ähnlich sind.

C. Amthor (2) hat im Anschlusse an Seine (3) U suchungen über das Reifen der Trauben nunmehr auch St über das *Reifen* der *Kirschen* und *Johannisbeeren* ange welche sich auf die Veränderungen im Gehalte an Wasser mineralischen Bestandtheilen während der verschiedenen I perioden beziehen.

C. Councler (4) hat eine vergleichende Untersuc ausgeführt über den Aschengehalt der *Blätter* in Wasser gewachsener *Bäumchen* und solcher, welche auf festem B gewachsen waren. Als Versuchspflanze diente *Acer Neg* 1000 Thle. bei 100° getrockneter Blätter ergaben :

	Wassercultur	Bodenpflanzen
Kieselsäure . . .	8,51	23,72
Schwefelsäure . .	38,97	9,69
Phosphorsäure . .	26,00	4,56
Thonerde . . .	0,00	5,82

(1) JB. f. 1882, 1128 f. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 197. — (f. 1882, 1148. — (4) Landw. Vers.-Stat. 29, 241.

	Wassercultur	Bodenpflanzen
Eisenoxyd . . .	1,94	1,22
Magnesia . . .	7,56	6,25
Kalk	31,77	36,17
Natron	1,23	0,88
Kali	96,92	45,05.

Die Blätter wurden sofort nach dem Abfalle gesammelt und für die Analyse getrocknet. Aus dem Ergebnisse der Analyse ersieht man, dafs bei den in Wassercultur erzogenen Bäumchen eine Rückwanderung von Kali und Phosphorsäure aus den Blättern nicht in dem Mafse stattfindet, wie bei den Bodenpflanzen.

R. Hornberger (1) hat die *Aschen* der wichtigsten *Waldsamen*, nämlich der *Rüster*, *Esche*, *Hainbuche*, *Ahorn*, *Birke*, *Fichte* und *Lärche* untersucht. Es wurden gefunden :

	Reinasche Proc.	In 100 Theilen Reinasche :								
		K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
Rüster	9,302	32,29	0,62	23,73	6,27	3,24	0,32	11,22	4,86	13,94
Esche	4,248	44,18	0,85	21,77	6,57	0,89	0,09	15,21	9,06	1,29
Hainbuche	2,493	25,15	0,92	35,62	7,82	5,69	2,64	14,28	3,93	5,05
Ahorn	6,792	37,37	0,84	27,66	5,82	2,94	2,49	14,16	5,27	6,18
Birke	4,207	27,03	1,38	23,77	9,20	8,91	2,73	10,89	4,80	8,94
Fichte	4,288	24,02	0,72	1,63	14,22	2,10	2,05	35,77	4,45	16,00
Lärche	2,076	34,68	1,25	2,41	12,81	1,30	1,83	34,15	4,09	5,88

N. Schuppe (2) hat verschiedene *Hölzer* untersucht. Durch Behandlung mit salpeters. und chlors. Kalium erhielt Er aus dem Fichten-, Pappel-, Mahagony-, Nufsbaum-, Eichen- und Erlenholz *Cellulose* von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; von *Gummi* findet Er in den Coniferenhölzern nichts oder nur Spuren, im Pappelholze 3,25 Proc., im Erlenholze 7,09 Proc. Das Holz des europäischen und amerikanischen *Nufsbaumes* hat nahezu die Zusammensetzung der reinen Cellulose, das Holz

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 281. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 52.

von *Mahagony* und *Eiche* eine der Formel $C_{14}H_{24}O_{11} = 2 C_6H$ + C_2H_4O, das Holz von *Pappel* und *Erle* eine der Fo $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{10}O_5 + C_2H_4O$ entsprechende Zusammensetz Das Verhältnifs zwischen Cellulose und Lignin ist bei vers denen Hölzern nahezu dasselbe, von ihm hängt daher die schaffenheit eines Holzes in Bezug auf Festigkeit u. s. w. ab. Für das *Lignin* wird die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ vorgeschla Nimmt man für das Holz den mittleren Gehalt von 17,6 I Lignin und 40,7 Proc. Cellulose an, so kommt man für *Holz* zu der Formel $5 C_6H_{10}O_5 . C_{19}H_{18}O_8$.

E. Schulze und J. Barbieri (1) haben Ihre (2) Ui suchungen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der *Lupi keimlinge*, welche sich durch Zersetzung der in diesen en tenen Eiweifskörper bilden, fortgesetzt und sind zu folge Resultaten gekommen: Die Axenorgane der Lupinenkeiml enthalten nach zwei- bis dreiwöchentlicher Dauer der Keim viel *Asparagin* und eine beträchtliche Menge von *Phenylam propionsäure* und *Amidovaleriansäure*. *Leucin* und *Ty* konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die C ledonen enthalten weniger Asparagin, als die Axenorgane nur sehr geringe Mengen von Amidosäuren. Peptone fi sich in den verschiedenen Theilen der Keimlinge vor, aber in geringer Menge. Körper der *Xanthingruppe* sind in Cotyledonen und in den Axenorganen vorhanden, *Lecithi* in den letzteren nachgewiesen und fehlt vermuthlich auc den Cotyledonen nicht. Das Asparagin der Keimlinge l nur aus Eiweifskörpern entstanden sein, für die Amidosäure diese Abstammung sehr wahrscheinlich. Die Körper der thingruppe entstehen, wie Kossel (3) nachgewiesen hat, dem *Nucleïn*. — Zu diesem Aufsatze hat E. Schulze eine Berichtigung geschrieben, welche einige Fehler corrigi

Th. W. Engelmann (5) hat Untersuchungen über

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 337. — (2) JB. f. 1881, 1012. — (3) f. 1881, 1056. — (4) J. pr. Chem. [2] **28**, 63. — (5) Arch. néer **18**, 29.

Beziehung zwischen *Farbe und Assimilation der Pflanzen* ausgeführt.

R. Sachsse (1) hat eine Zusammenstellung und kritische Besprechung der neueren Arbeiten über *Chlorophyllfunction*, Assimilation und Athmung der Pflanzen geliefert.

C. Timiriazeff (2) hat im Anschlusse an Seine (3) Untersuchungen über die Kohlensäurezerlegung in grünen Pflanzen unter dem Einflusse des Sonnenspectrums die Beziehungen zwischen der Vertheilung der *Energie im Sonnenspectrum* und dem *Chlorophyll* studirt. Die Stelle des Maximums der Energie ist durch Langley (4) genau an dem Punkte des Spectrums constatirt worden, auf welchen das charakteristische Absorptionsband des Chlorophylls fällt. Das Chlorophyll kann demnach als ein Absorptionsmittel für jene Sonnenstrahlen betrachtet werden, welche das Maximum an Energie besitzen. Von Versuchen, welche sich auf die Umwandlung absorbirter Energie in chemische Arbeit beziehen, führt Timiriazeff den einen an, daſs eine Pflanze unter günstigen Bedingungen von 100 absorbirter Energie 40 in chemische Arbeit umsetzte.

J. Borodin (5) hat mikrochemische Untersuchungen über *krystallinische Nebenpigmente des Chlorophylls* angestellt, welche folgende Resultate ergaben : 1) Das Reinchlorophyll wird in den grünen Pflanzentheilen von mehreren leicht krystallisirenden Nebenpigmenten begleitet. 2) Alle diese Nebenpigmente besitzen die Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure gebläut zu werden. 3) Sie können in zwei Gruppen getheilt werden, je nachdem sie in Benzol oder in Alkohol leicht löslich sind. 4) Die in Alkohol löslicheren werden auch von Schwefelsäure und Eisessig leichter angegriffen. 5) In die erste Gruppe gehört Bougarel's (6) *Erythrophyll*, welches ein durchaus constanter Begleiter des Chlorophylls zu sein scheint. 6) Vielleicht kann noch ein zweiter Stoff derselben Gruppe unterschieden werden.

(1) Chem. Centr. 1883, 121, 138, 151. — (2) Compt. rend. **96**, 375. — (3) JB. f. 1877, 196. — (4) Compt. rend. **95**, 482. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 328. — (6) JB. f. 1877, 930.

…weite Gruppe bildet das sogenannte *Xanthophyll* (1). …eres scheint in vielen Fällen ein Gemenge zweier ver-…en krystallisirender Körper zu sein.

A. Tschirch (2) betrachtet alle bisherigen Versuche, den …rsetzten *Chlorophyllfarbstoff* darzustellen, als gescheitert, weil die angewendeten Methoden unbedingt eine Zersetzung dieses leicht zersetzlichen Körpers herbeiführen mufsten. Ihm ist es gelungen, durch Reduction des *Chlorophyllans* (3) mittelst Zinkstaub einen Körper zu erhalten, dessen Absorptionsspectrum mit dem der lebenden Blätter übereinstimmt und den Er deshalb für identisch mit dem Chlorophyll der lebenden Blätter hält. Dieses *Reinchlorophyll* bildet schwarzgrüne Tropfen, die bisher nicht zum Krystallisiren gebracht wurden; es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, fetten und ätherischen Oelen, schwer in Paraffin, nicht in Wasser, geht durch verdünnte Säuren in gelbes Chlorophyllan, durch concentrirte Salzsäure in blaues *Phyllocyanin* über und wird durch Kalilauge gespalten in einen leicht in Wasser zu einer smaragdgrünen, fluorescirenden, äufserlich ganz den Chlorophylllösungen gleichenden Flüssigkeit löslichen Körper und einen in Aether löslichen gelben Körper. Tschirch giebt am Schlusse Seiner Abhandlung noch eine Synonymik einiger Körper der Chlorophyllgruppe.

R. Sachsse (4) hat weitere Ergebnisse Seiner (5) Untersuchungen über das *Chlorophyll* veröffentlicht. Die drei bereits beschriebenen, aus dem Chlorophyll darstellbaren Farbstoffe, welche als Gemengtheile des sogenannten modificirten Chlorophylls angesehen werden, bezeichnet Er als *α-, β-, γ-Phaeochlorophyll.* Das β-Phaeochlorophyll ist im trockenen Zustande fast schwarz, es ist unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, sowie in Benzol; die Lösungen sind braungelbgrün gefärbt, die Lösungen in Kalilauge oder Natronlauge sind grün, die in Ammoniak rothbraun. Nach der Elementaranalyse kommt dem β-

(1) Vgl. JB. f. 1870, 887. — (2) Ber. 1883, 2731. — (3) JB. f. 1881, 1011. — (4) Sitzungsber. Naturf. Ges. Leipzig, 1883, 97. — (5) JB. f. 1882, 1147.

Phaeochlorophyll die Formel $C_{27}H_{33}N_3O_4$ zu. Durch Erhitzen mit Barytwasser oder durch Schmelzen mit Aetznatron kann man von dem Farbstoff Kohlensäure abspalten und es entsteht dann ein neuer dunkelrothbrauner Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{26}H_{33}N_3O_2$. Die Lösung dieses Farbstoffes in Alkohol ist dunkelroth, sie wird durch verdünnte Schwefelsäure hellrothviolett, vor dem Spectralapparate zeigt sie ein breites Absorptionsband zwischen F und b. Unterwirft man den neuen Farbstoff mit Aetznatron gemischt der trockenen Destillation, so entsteht ein dunkelrothes, krystallinisch erstarrendes Destillat und etwas ammoniakhaltige Flüssigkeit.

E. Jahns (1) hat nach einem neuen Verfahren aus dem *Lärchenschwamm* die *Agaricinsäure* dargestellt; dieselbe ist nach der Formel $C_{16}H_{30}O_5 . H_2O$ zusammengesetzt und hat im Wesentlichen die von Fleury (2) angegebenen Eigenschaften. Sie krystallisirt aus starkem Weingeist in büschelig vereinigten, meist undeutlich ausgebildeten Prismen, aus 30 procentigem Weingeist scheidet sie sich bei 50 bis 60° in zarten silberglänzenden Blättchen aus. Sie ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt bei 138 bis 139° (uncorr.). Bei 15° braucht 1 Thl. der Säure 126 Thle. 90 procentigen Weingeistes zur Lösung. In der Wärme wird sie von Alkohol, Eisessig, Terpentinöl leicht gelöst, in Aether ist sie weniger, in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Beim Kochen mit Wasser quillt sie zuerst gallertig auf, dann löst sie sich zu einer klaren, etwas schleimigen, sauer reagirenden Flüssigkeit. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 100°; wenn über 100° erhitzt wird, so entweicht noch Wasser und es findet Anhydridbildung statt. Die Agaricinsäure ist zweibasisch, dreiatomig, der Aepfelsäure homolog. Ihre neutralen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die Salze der anderen Metalle meist unlöslich, amorph. Dargestellt und analysirt wurden das neutrale *Silbersalz* $C_{16}H_{28}Ag_2O_5$, das *Kaliumsalz* $C_{16}H_{28}K_2O_5$, das *Natriumsalz*, welches nach dem Erhitzen

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 260. — (2) Agaricussäure, JB. f. 1870, 878.

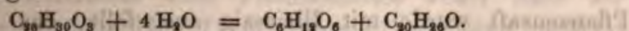
auf 120° nach der Formel $C_{16}H_{26}Na_2O_4$ zusammengesetzt ist, das saure *Ammoniumsalz* $C_{16}H_{29}(NH_4)O_5$ und das *Baryumsalz* $C_{16}H_{26}BaO_4$. Durch Oxydation mit heifser concentrirter Salpetersäure entstehen aus der Agaricinsäure flüchtige Fettsäuren (vorwiegend Buttersäure) und Bernsteinsäure. Die Agaricinsäure ist identisch mit dem *Laricin* von Martius (1), mit dem *Agaricin* von Schoonbrodt (2) und dem *Pseudowachs* von Trommsdorff (3). — In dem Lärchenschwamm finden sich überdies : I. 3 bis 5 Proc. eines indifferenten, wie es scheint alkoholartigen, in Nadeln krystallisirenden Körpers, der bei 271 bis 272° schmilzt und sublimirbar ist; er bildet einen Theil des weifsen, in Chloroform unlöslichen Harzes von Masing (4). II. 3 bis 4 Proc. eines amorphen weifsen Körpers, der sich aus den Lösungen gallertig ausscheidet; Masing (4) bezeichnete ihn als weifses, in Chloroform lösliches Harz. III. 25 bis 30 Proc. eines amorphen rothen Harzgemenges von saurem Charakter, leicht löslich in Alkohol und Aether, bitter schmeckend, den purgirend wirkenden Bestandtheil des Lärchenschwammes einschliefsend.

E. O. v. Lippmann (5) hat, nachdem Er (6) und Scheibler (7) das Vorkommen von Vanillin im Rübenzucker beobachtet hatten, sich bemüht, das *Coniferin*, die Muttersubstanz des Vanillins, in der *Zuckerrübe* nachzuweisen und dies ist Ihm durch Verarbeitung von 50 Centnern stark verholzter, zuckerreicher, vollkommen reifer Zuckerrüben gelungen. Da es ungemein schwierig ist, das Coniferin aus der Rübe durch Auskochen in Lösung zu bringen, so ist Lippmann der Meinung, dafs dasselbe nur zum kleinsten Theile in freier Form präexistirt, seiner Hauptmenge nach aber erst während des Kochens mit Wasser aus einem complicirteren Stoffe abgespalten wird.

(1) Buchner's Repert. Pharm. [2] 41, 92. — (2) JB. f. 1864, 618. — (3) Berzelius' Lehrb. d. Chem. 7, 448. — (4) JB. f. 1875, 861. — (5) Chem. Centr. 1883, 398, 411. — (6) JB. f. 1880, 1063, 1349. — (7) JB. f. 1880, 1349.

C. L. Jackson und A. E. Menke (1) haben die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff einerseits und von Brom andererseits auf das *Curcumin* (2) studirt und sind zu folgenden Resultaten gelangt : 1) Curcumin nimmt bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zwei Atome Wasserstoff auf und geht in die Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ über. 2) Das so entstandene Hydrür verwandelt sich leicht unter Wasserverlust in ein Anhydrid. 3) Das Anhydrid des *Diäthylcurcumindihydrürs* ist leichter oxydirbar, als das *Diäthylcurcumin*; die Producte sind dieselben, nämlich *Aethylvanillinsäure* und eine Spur *Aethylvanillin*. 4) Brom nimmt aus dem Dihydrür 2 Atome Wasserstoff weg und substituirt deren 4, wodurch die Verbindung $C_{14}H_{10}Br_4O_4$ entsteht. 5) Nur 4 Atome Brom können zum Curcumin addirt werden. 6) Das Tetrabromid bildet leicht *Vanillin*, wenn es mit Substanzen behandelt wird, die Brom wegnehmen. 7) Durch einen Ueberschufs von Brom erhält man die Verbindung $C_{14}H_9Br_7O_4$. 8) Dieses *Pentabromcurcumindibromid* wird sowohl in neutraler, wie in saurer Lösung nur schwierig oxydirt.

R. Thal (3) hat Untersuchungen über das *Ericolin*, die *Leditannsäure*, *Callutannsäure* und das *Pinipikrin* angestellt. Das Ericolin wurde sowohl aus *Ledum palustre*, als aus *Calluna vulgaris* nach den Methoden von Rochleder und Schwarz (4) dargestellt. Die Elementaranalyse des durch Lösen in Aetheralkohol gereinigten Präparates führte zu der einfachsten Formel $C_{28}H_{24}O_3$, es scheint aber, dafs das analysirte Präparat durch zu langes Trocknen schon zersetzt war und Thal giebt dem Ericolin die Formel $C_{26}H_{30}O_3$. Verdünnte Schwefelsäure spaltet das Ericolin in Zucker und *Ericinol* ($C_{20}H_{26}O_2$) nach der Gleichung :



$$C_{26}H_{30}O_3 + 4\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{26}O.$$

Das *Ericinol* geht unter Wasseraufnahme in *Hydroëricinol* ($C_{10}H_{20}O_4$) über ; dieses letztere zeichnet sich durch einen starken,

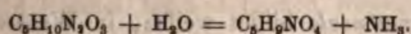
(1) Chem. News **48**, 98. — (2) JB. f. 1882, 1169. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 209, 233, 249, 265, 281. — (4) JB. f. 1852, 682, 687.

charakteristischen Geruch aus, welcher zur Auffindung des Ericolins in verschiedenen Pflanzen benutzt wurde. Thal wies derart in den folgenden Pflanzen das Ericolin nach : *Arctostaphylos officinalis, Erica mediterranea, var. hibernica, E. erudans, var. robusta, E. ciliaris, E. arborea, E. gracilis, E. viride purpurea, Rhododendron Bussii, R. cinnamomium, R. brachycarpum, R. Falkoneri Hookfil., R. Madeni Herb., R. formosum, R. Minnii, R. arboreum, R. dahuricum, R. chrysanthum, Pyrola uniflora, P. umbellata americana, Vaccinium vitis idaea, V. Oxycoccus, V. Myrtillus, Azalea pontica, A. indica, A. amoena, Gaultheria Shallon Pursh., Clethra arborea, Eriodyction glutinosum, Epigea repens, Ledum latifolium.* Als Nebenproduct gewann Thal aus dem Ledum palustre die von Willigk (1) schon untersuchte Leditannsäure, für welche Er abweichend von diesem die Formel $C_{15}H_{20}O_8$ aufstellt und Willigk's Angaben bezüglich des chemischen Verhaltens theils bestätigt, theils ergänzt. Bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure entsteht unter Wasserverlust *Ledixanthin* ($C_{30}H_{34}O_{13}$); Zucker wird dabei nicht gebildet. Die von Rochleder (2) untersuchte *Callutannsäure* gewann Thal aus der Calluna vulgar. als Nebenproduct, jedoch nicht ganz rein; die analytischen Resultate stimmen mit denen Rochleder's nahezu überein. Endlich stellte Thal aus dem *Sabinakraute* das von Kawalier (3) untersuchte *Pinipikrin* dar und constatirte, dafs dasselbe dem Ericolin sehr ähnlich ist.

E. Schulze und E. Bofshard (4) haben nunmehr in der *Rübe*, sowie in den *Kürbiskeimlingen Glutamin* nachgewiesen, dessen Vorkommen in diesen Pflanzentheilen durch die Arbeiten von Schulze und Ulrich (5), sowie von Schulze und Barbieri (6) höchst wahrscheinlich gemacht war. Der frische Pflanzensaft wurde mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit salpeters. Quecksilberoxyd versetzt, der hierdurch entstandene

(1) JB. f. 1852, 686. — (2) JB. f. 1852, 682. — (3) JB. f. 1853, 570. — (4) Landw. Vers.-Stat. **29**, 295. — (5) JB. f. 1877, 945. — (6) JB. f. 1879, 891.

weiſse Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das vom Schwefelquecksilber abfliefsende Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt und im Wasserbade auf ein geringes Volumen verdunstet. Nach längerem Stehen schied sich das Glutamin krystallinisch aus. Aus 1 Liter Rübensaft wurden 0,7 bis 0,9 g Glutamin erhalten. Das Glutamin krystallisirt aus Wasser in feinen, kreideweiſsen Nadeln, welche sich in 25 Thln. Wasser von 16° lösen, in Alkohol dagegen nicht lösen. Es wird in wässeriger Lösung weder durch Bleisalze, noch durch Phosphorwolframsäure gefällt; mit salpeters. Quecksilberoxyd giebt es einen weiſsen, flockigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Es ist optisch inactiv, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ ausgedrückt. Kupferoxydhydrat, Zinkoxydhydrat, sowie Silberoxyd werden von wässerigen Lösungen des Glutamins aufgelöst, die Kupferverbindung und die Zinkverbindung wurden krystallisirt erhalten. Beim Kochen mit alkalischen Laugen oder Barytwasser wird das Glutamin zersetzt, es entweicht Ammoniak und Glutaminsäure wird gebildet; die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



$$C_5H_{10}N_2O_3 + H_2O = C_5H_9NO_4 + NH_3.$$

Dieselbe Zerlegung erleidet das Glutamin beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Das *Glutamin* verhält sich analog dem Asparagin und man ist demnach berechtigt, ihm die Constitutionsformel $C_3H_5(NH_2, CONH_2, COOH)$ zu geben. Wässerige Lösungen des Glutamins werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Säuren, durch alkalische Laugen, ja selbst durch Kalkmilch zersetzt, man darf daher bei Anwesenheit von Glutamin den Ammoniakgehalt eines Pflanzenextractes oder Pflanzensaftes weder nach der Schlösing'schen Methode (1), noch durch Destillation mit Magnesia bestimmen. Durch unterbromigs. Natron wird das Glutamin

(1) JB. f. 1867, 859.

nur sehr langsam unter Entwicklung von Stickstoff zerlegt, dagegen erfolgt die Zerlegung durch salpetrige Säure viel rascher und zwar nach folgender Gleichung :



$$3\,C_8H_{10}N_2O_2 + 2\,HNO_2 = 3\,C_8H_8O_3 + 4\,N_2 + 4\,H_2O$$ (1).

F. Grünling (2) hat das *Hämatoxylin* krystallographisch untersucht.

C. Arnold (3) hat den *giftigen Stoff aus Lupinen*, welcher die sogenannte Lupinosekrankheit erzeugt, dargestellt. Derselbe ist eine harzartige Substanz von aromatischem Geruche und Geschmacke, löst sich in Wasser langsam zu einer trüben Flüssigkeit und ruft bei Thieren schon in kleinen Gaben acute Gelbsucht, sowie die sonstigen Symptome der Lupinose hervor.

L. Lindet (4) hat in der *Ananasfrucht* ungefähr 1 Proc. *Mannit* gefunden; die Frucht stammte aus Brasilien.

E. O. von Lippmann (5) hat gelegentlich Seiner (6) Untersuchungen über die Incrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Abdampfapparaten abscheiden, eine *neue Säure des Rübensaftes* gefunden. Dieselbe ist dreibasisch, die Alkalisalze sind amorph und leicht löslich, das *Baryumsalz* bildet weifse, in Wasser und Alkohol unlösliche Körner von der Zusammensetzung $(C_6H_5O_8)_2Ba_3 \,.\, 5\,H_2O$; das analoge *Calciumsalz* $(C_6H_5O_8)_2Ca_3 \,.\, 10\,H_2O$ enthält doppelt so viel Krystallwasser. Lippmann hält diese Säure, welche optisch inactiv ist, für identisch mit der von Pawollek (7) beschriebenen *Oxycitronensäure*.

A. C. Oudemans jr. (8) hat das von F. A. Hartsen aus *Rhizopogon rubescens* dargestellte *Rhizopogonin* näher untersucht. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schönen blutrothen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in

(1) Die im Original S. 305 befindliche Gleichung ist unrichtig. *(F.)*. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 584. — (3) Ber. 1883, 461. — (4) Bull. soc. chim. [2] **40**, 65. — (5) Chem. Centr. 1883, 550; Ber. 1883, 1078. — (6) JB. f. 1881, 1304. — (7) JB. f. 1875, 547. — (8) Rec. Trav. chim. **2**, 155; Arch. néerl. **18**, 300.

kaltem Alkohol sehr schwer, in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn leicht löslich sind. Die Substanz löst sich leicht in alkalischen Laugen, treibt beim Kochen aus den Alkalicarbonaten Kohlensäure aus und zeigt demnach das Verhalten einer Säure, weshalb für sie der Name *Rhizopogonsäure* vorgeschlagen wird. Die Resultate der ausgeführten Elementaranalyse entsprechen am besten den Formeln $C_{14}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{26}O_3$. Die Salze der Rhizopogonsäure sind sehr zersetzlich, weil die letztere nur sehr schwach sauren Charakter besitzt, ein Kalisalz, welches dargestellt und analysirt wurde, entspricht in seiner Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{28}H_{35}KO_4$.

E. Stütz (1) hat eine Untersuchung des *Saponins* (2) ausgeführt, deren Resultate Er folgendermafsen zusammenfafst: 1) Die Formel des Saponins ist $C_{19}H_{30}O_{10}$. 2) Fünf Sauerstoffatome sind in Form von Hydroxyl in demselben enthalten, zwei weitere in Form von Sauerstoff, der mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist. Ueber die Natur der drei letzten Sauerstoffe läfst sich vorläufig nichts Bestimmtes angeben. Seine Formel kann demnach folgendermafsen specificirt werden: $C_{19}H_{25}(OH)_5 . O_2 . O_3$. 3) Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid werden zuerst die 5 Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzt, sodann fügt sich aber zu zwei weiteren Sauerstoffen, erst zu dem einen und später zu dem andern je 1 Mischungsgewicht Essigsäureanhydrid in analoger Weise, wie sich dieses zu Aldehyd und zu Aethylenoxyd fügt.

V. Podwissotzky (3) veröffentlichte eine neue Vorschrift zur Darstellung der *Sclerotinsäure* aus *Mutterkorn*, welche ein fast farbloses, pulverförmiges, haltbares Präparat liefert, das allerdings nicht ganz frei von Kalk- und Kalisalzen ist. Die Sclerotinsäure ist unstreitig als Träger der Wirkungen des Mutterkorns anzusehen, denn ihre physiologischen Wirkungen stimmen mit denen des Mutterkorns vollkommen überein. Die

(1) Ann. Chem. **218**, 231. — (2) JB. f. 1877, 907. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 393.

Sclerotinsäure zersetzt sich leicht, bei der Zersetzung wird aber keinerlei alkaloïdische Substanz erhalten.

F. Sutton (1) hat Analysen von *Gras* und daraus bereiteter „Ensilage“ veröffentlicht.

Balland (2) bespricht die *Veränderungen des Mehles*, welche dasselbe beim Aufbewahren erleidet. Der Wassergehalt ändert sich wenig, ebenso das Gewicht des Fettes, aber das Fett wird allmählich ranzig, die zuckerartigen Körper nehmen ab, aber nicht proportional der Acidität, diese letztere nimmt zu in Folge der Veränderung der Eiweifskörper. Der *Kleber* verflüssigt sich allmählich; die Stärke scheint sich nicht zu verändern. Beim Aufbewahren in Säcken gehen die Veränderungen rascher vor sich, als in gut verschlossenen Gefäfsen. — In einem zweiten Aufsatze bespricht Balland (3) die Fehler, welche man bei Bestimmung des Klebergehaltes begehen kann und giebt eine Methode an, welche diese Fehler vermeidet. Ein dritter Aufsatz (4) behandelt die Ursachen der Veränderung des Mehls. Ein unlösliches Ferment wirkt bei Gegenwart von Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 25° auf den Kleber verflüssigend. Die Acidität des Mehls ist nicht die Ursache, sondern eine Folge von der Zersetzung des Klebers. Um ein haltbares Mehl zu erzielen, soll man dasselbe aus gesundem, hartem Getreide bereiten, sorgfältig malen und geschützt vor Wärme und Feuchtigkeit in gut verschliefsbaren Gefäfsen aufbewahren.

H. Leplay (5) hat chemische Untersuchungen über den *Mais in den verschiedenen Vegetationsperioden* ausgeführt; dieselben ergaben Folgendes: Vor der Aehrenbildung sind Stengel und Blätter reicher an Stickstoff, als zur Zeit der Samenreife; die reifen Samen enthalten mehr Stickstoff, als Stengel und Blätter. Der Saft des Maisstengels enthält Eiweifs, salpeters. Kalium und organische Säuren, wie der Rübensaft und es kann

(1) Chem. News **47**, 287. — (2) Compt. rend. **97**, 346. — (3) Das. **97**, 497. — (4) Daselbst **97**, 651. — (5) Compt. rend. **96**, 15[illegible]

über die Bildung dieser Körper im Mais, sowie über den Ursprung des Stickstoffs dasselbe gelten, was für die Zuckerrübe gesagt wurde (1). Die Samen enthalten mehr Phosphorsäure, als die Samenhülsen, Stengel und Blätter, die Stengel und Blätter mehr, als die Samenhülsen. In allen Theilen der Maispflanze, mit Ausnahme der Samen, ist weniger Kalk und Magnesia an Mineralsäuren gebunden, als an organische Substanzen. Unter den in den Samen enthaltenen Mineralbestandtheilen nehmen Phosphorsäure, Magnesia und Kali den ersten Rang ein, was ihre Menge betrifft, die Phosphorsäure dürfte an die Magnesia, die organischen Säuren dürften an das Kali gebunden sein. Die mineralischen Stoffe wandern während der Vegetation von der Wurzel bis zu den Samen, sie haben die Aufgabe, eine Menge von chemischen Vorgängen in der Pflanze zu vollziehen; obgleich sie nur in relativ geringer Menge in der Pflanze vorhanden sind, so spielen sie doch eine bedeutende Rolle und man kann demnach ihre Wirkungsweise mit jener der Hefe bei der Gährung vergleichen.

R. Kayser (2) fand die getrockneten *Heidelbeeren* folgendermaſsen zusammengesetzt :

Wasser	9,14	Proc.
Mineralstoffe	2,48	„
„ durch Wasser extrahirbar	1,94	„
Extract	46,10	„
Säure, auf Weinsäure berechnet	7,02	„
Zucker	20,13	„
Kalk	0,174	„
Magnesia	0,068	„
Phosphorsäureanhydrid	0,105	„
Kali	0,630	„
Kieselerde	0,009	„
Thonerde	0,005	„
Eisenoxydul	0,037	„
Manganoxydul	0,034	„

Auffallend sind besonders die hohen Zahlen für Eisen und Man-

(2) Rep. anal. Chem. 1883, 182.

gan. Weinsäure und Citronensäure waren nur in geringer Menge nachzuweisen, so dafs die Acidität der getrockneten Heidelbeeren im Wesentlichen von Aepfelsäure herrührt.

Boussingault (1) hat einen Aufsatz über *Cacao* und die daraus bereitete *Chocolade* geschrieben. In demselben sind abgehandelt : die Verbreitung des Cacaobaumes, dessen Cultur, die Gewinnung der Samen, deren chemische Zusammensetzung, ferner die Bereitung der Chocolade und deren Zusammensetzung.

C. Schorlemmer (2) fand in den Blättern von *Catha edulis* kein *Caffeïn*, dagegen wurde dieses Alkaloïd in den Blättern von *Thea viridis*, *Thea assamica*, *Coffea arabica* und *Coffea laurina*, welche in Glashäusern gezogen waren, aufgefunden.

P. Lafitte (3) hat Experimentalstudien angestellt über den Weg, welchen im *Weinstocke* eine an einer Stelle der Rebe eingeführte Flüssigkeit einschlägt.

E. Borgmann (4) hat Untersuchungen über das Verhältnifs zwischen *Glycerin* und *Alkohol* im *Wein* ausgeführt; dieselben ergaben, dafs der Glyceringehalt auf 100 Theile Alkohol berechnet nie weniger, als 7,81 g beträgt. Wenn auch die Art der Gährung nicht ohne Einflufs auf die sich bildende Glycerinmenge ist, so schwankt doch das Verhältnifs zwischen Glycerin und Alkohol selbst bei Weinen, die aus ganz verschieden zusammengesetzten Mosten erhalten werden, nur in engen Grenzen. Die Annahme, dafs ein Wein, der bei der Analyse auf 100 Alkohol weniger als 7 Glycerin enthält, als mit Alkohol versetzt zu betrachten ist, erscheint durch diese Untersuchungen vollständig berechtigt.

A. und D. Gibertini (5) haben Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage über die Form, in welcher die *Schwefelsäure im Weine* existirt. Sie versetzten Weinsteinlösungen mit verschiedenen genau gewogenen Mengen von Schwefelsäure,

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 433; Compt. rend. **96**, 1395. — (2) Chem. News **48**, 224. — (3) Compt. rend. **97**, 479. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 58. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 539.

dampften ein, extrahirten mit Alkohol und bestimmten sowohl in der Lösung, als in der ungelösten Salzmasse die Schwefelsäure; in einer zweiten Versuchsreihe wurden Lösungen von Weinstein, Weinsäure und Schwefelsäure in gleicher Weise behandelt. In allen Fällen ergab sich das Vorhandensein freier Schwefelsäure, deren Menge bei Anwesenheit von freier Weinsäure erheblich gröfser war.

M. Conroy (1) hat den Saft der Frucht von *Citrus limetta* untersucht; derselbe enthält *Citronensäure*, Gummi, Zucker, Eiweifs, Extractivstoffe, unorganische Salze und Wasser. Der mittlere Gehalt an Citronensäure beträgt nach sehr zahlreichen quantitativen Bestimmungen 7,84 Proc., der Gehalt an Zucker, Gummi und Eiweifs ist gering, der Aschengehalt beträgt 0,43 Proc. Der Saft läfst sich auch ohne Zusatz von Alkohol viele Monate unverändert aufbewahren.

B. H. Paul (2) hat zahlreiche Proben von *Cinchonarinden*, welche von Jamaica stammten, auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht.

O. Hesse (3) hat einen Beitrag zur Geschichte der *Cuprearinden* (4) geliefert. Dieselben stammen von *Remijia pedunculata* und enthalten *Chinin*, *Conchinin*, *Cinchonin* und amorphe Basen in wechselnden Mengen, dagegen weder *Cinchonidin*, noch *Paricin*. Wenn man das aus diesen Rinden erhaltene Chinin, Conchinin und Cinchonin in saurer Lösung mit übermangans. Kalium zersetzt, so erhält man kleine Mengen der betreffenden Hydrobasen (*Hydrochinin*, *Hydroconchinin*, *Hydrocinchonin*); durch Kochen der amorphen Basen mit Wasser erhält man sehr wenig *Cincholin* (5), nach dessen Beseitigung bleibt als Rückstand *Diconchinin* $C_{40}H_{46}N_4O_3$, das aus diesen Rinden sehr leicht rein darzustellen ist. — Einige Zeit hindurch kam die alkaloïdfreie Rinde von *Buena magnifolia* als China cuprea im Handel vor; eine andere Cuprearinde des Handels stammt von *Remijia Purdi-*

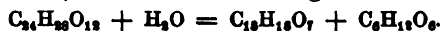
(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 606. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 897. — (3) Ber. 1883, 58; Monit. scientif. [3] **13**, 479. — (4) JB. f. 1871, 826, 960. — (5) JB. f. 1882, 1106

cana, sie enthält 0,8 bis 1 Proc. Cinchonin und aufserdem *Cinchonamin.* In einer Cuprearinde, welche 1881 auf den Londoner Markt kam, finden sich *Hydrocinchonin, Concusconin, Cinchonamin, Concusconidin* und wahrscheinlich noch mehrere andere Alkaloïde, deren Abscheidung Hesse beabsichtigt.

D. B. Dott (1) spricht sich nach den vorliegenden Ergebnissen verschiedener Untersuchungen dahin aus, dafs das *Morphium* im *Opium* als schwefelsaures und mekonsaures Salz enthalten ist.

P. C. Plugge (2) hat in den Blättern von *Andromeda polifolia Andromedotoxin* (3) nachgewiesen.

J. F. Eykman (4) hat phytochemische Notizen über einige *japanesische Pflanzen* veröffentlicht. Zunächst hat Er Seine (5) Untersuchungen über *Andromeda japonica* fortgesetzt. Aufser dem *Asebotoxin* (5) wurden aus den Blättern dieser Pflanze folgende Substanzen abgeschieden : 1) *Asebotin,* eine bitter schmeckende, in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz; dieselbe ist nicht giftig und ist nach der Formel $C_{24}H_{28}O_{12}$ zusammengesetzt. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Asebotin gespalten in Zucker und *Asebogenin* ($C_{18}H_{18}O_7$) nach der Gleichung :



$$C_{24}H_{28}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{18}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

2) Eine bei 160° bis 170° schmelzende krystallinische Substanz, welche Eisenchlorid dunkel grünblau färbt und ammoniakalische Silberlösung stark reducirt; dieselbe ist noch näher zu untersuchen. 3) *Aseboquercetin* ($C_{24}H_{16}O_{11}$), eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz. 4) *Asebofuscin,* eine amorphe braune Substanz, welche durch Salzsäure in der Hitze zerlegt wird und als Spaltungsproduct *Asebopurpurin* liefert, das in Weingeist sich zu einer dunkel weinrothen Flüssigkeit löst. Aus der schon von Langgaard (6) untersuchten Wurzel der *Scopolia japonica* erhielt Eykman das Alkaloïd *Scopoleïn* (6), welches

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 389. — (2) Rec. Trav. chim. **3**, 327. — (3) JB. f. 1882, 1171. — (4) Abhandl. des Tokio Daigaku (Universität zu Tokio). Tokio 1883. — (5) JB. f. 1882, 1170. — (6) JB. f. 1881, 1023.

in die Gruppe der Tropeïne zu gehören scheint, ferner ein Glycosid *Scopolin* ($C_{24}H_{30}O_{15}$), welches bei der Spaltung Zucker und *Scopoletin* ($C_{12}H_{10}O_5$) liefert; das Scopoletin wirkt stark mydriatisch. — Die Wurzel der giftigen Papaveracee *Macleya cordata* lieferte ein in Tafeln krystallisirendes Alkaloïd : *Macleyin* ($C_{20}H_{19}NO_5$) (1), welches mit dem von Hesse (2) entdeckten *Protopin* auffallend in seinen Eigenschaften übereinstimmt. — Aus dem *Chelidonium majus* wurde das *Chelidonin* dargestellt und analysirt; es ergab sich, daſs die dermalen allgemein angenommene Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$ unrichtig ist, daſs der Stickstoffgehalt bedeutend niederer ist, als ihn diese Formel ausdrückt und daſs die Resultate der Elementaranalysen am besten den Formeln $C_{19}H_{19}NO_6$ und $C_{38}H_{40}N_2O_{12}$ entsprechen; auch aus Deutschland bezogenes Chelidonin zeigte bei der Elementaranalyse diese Zusammensetzung. — Die Wurzelrinde der in China und Japan einheimischen Berberidee *Nandina domestica* lieferte ein farbloses, amorphes Alkaloïd, das *Nandinin*, welches mit Säuren amorphe Salze bildet. Nach der Analyse des freien Alkaloïdes und dessen Platindoppelsalzes kommt dem ersteren die Formel $C_{19}H_{19}NO_4$ zu. Auſser diesem Alkaloïde wurden aus den wässerigen und weingeistigen Auszügen der Wurzelrinde bedeutende Mengen von *Berberin* erhalten. — Eine vorläufige Untersuchung des Wurzel- und Stammholzes von der Rutacee *Orixa japonica* ergab einen Gehalt an Berberin und an einem geschmacklosen, in Alkohol löslichen Harze. — Aus der Rutacee *Skimmia japonica* wurden erhalten : ein ätherisches Oel, ein Glycosid, *Skimmin* genannt, ein nicht näher untersuchter krystallinischer, bei 244° schmelzender Körper und eine bräunliche amorphe Substanz, welche giftig ist. Das ätherische Oel ist rechtsdrehend, es liefert bei der fractionirten Destillation ein bei 170° bis 178° siedendes Terpen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ *(Skimmen)* und einen campherartigen Körper. *Skimmin* ist nach der Formel $C_{15}H_{16}O_8$ zusammengesetzt; es

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1113. [illegible] 1871, 773.

wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gespalten in Zucker und einen krystallisirten Körper, welcher *Skimmetin* genannt wird. Das Skimmetin ist nach der Formel $C_9H_6O_3$ zusammengesetzt. Das Skimmin ist dem Scopolin sehr ähnlich, das Skimmetin scheint mit dem Umbelliferon (1) identisch zu sein.

W. Gintl und F. Reinitzer (2) haben die von W. Gintl (3) vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* fortgesetzt. Sie stellten aus dem Decocte der Blätter eine eigenthümliche Gerbsäure, die *Fraxinusgerbsäure* dar, welcher nach ihrer Benzoylverbindung die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}(OH)_4$ zukommt. Bei der Oxydation dieser Gerbsäure mit Braunstein und Schwefelsäure tritt sofort Geruch nach Chinon auf; beim Erhitzen der Gerbsäure im Kohlensäurestrom destillirt ein gelbes Oel über, welches durch Eisenchlorid grün gefärbt wird, wahrscheinlich in Folge von beigemengtem Brenzcatechin. Neben der Gerbsäure wurde aus dem Decocte der Blätter noch eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{26}H_{30}O_{15}$ abgeschieden, welche sich zur Gerbsäure verhält, wie eine Säure zum Aldehyd. Beim Eindampfen einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung der Fraxinusgerbsäure an der Luft entsteht eine braune harzartige Substanz, der die Formel $C_{63}H_{72}O_{27}$ zukommt. Durch Destillation mit Wasser wurde aus den Blättern von Fraxinus excelsior eine sehr geringe Menge eines leicht verharzenden ätherischen Oeles gewonnen, welches nach Syringablüthen riecht; eine bei 175° siedende Fraction dieses Oeles ist nach der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ zusammengesetzt.

A. B. Griffiths (4) fand die Aschen von *Fucus vesiculosus* und *Fucus serratus* folgendermaſsen zusammengesetzt :

(1) JB. f. 1871, 483. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 854. — (3) JB. f. 1868, 800. — (4) Chem. News 48, 197.

	Fucus vesiculosus I.	Fucus vesiculosus II.	Fucus serratus I.	Fucus serratus II.	
Kali	14,91	14,89	4,99	5,01	Proc.
Natron	11,54	11,52	18,98	18,90	"
Kalk	10,46	10,49	14,75	14,79	"
Magnesia . . .	7,29	7,33	10,39	10,38	"
Eisenoxyd . . .	0,59	0,60	0,50	0,52	"
Chlornatrium . .	25,99	25,97	23,96	23,94	"
Kieselerde . . .	1,45	1,44	1,50	1,52	"
Schwefelsäure . .	25,36	25,30	20,89	20,90	"
Phosphorsäure . .	2,37	2,38	3,93	3,92	"

Heckel und Schlagdenhauffen (1) haben eine chemische Studie über die *Globularien* veröffentlicht. Indem Sie die Blätter und Zweige von *Globularia alypum* nach einander mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Choroform, Alkohol und Wasser extrahirten, ferner der Destillation mit Wasserdampf unterzogen und einäscherten, fanden sie folgende Bestandtheile : Fett, Wachs, Chlorophyll, *Gerbsäure*, *Zimmtsäure*, *Mannit*, Glucose, *Globularin*, ein ätherisches Oel, Gummi, Amylum, Harz, Aschensalze und Holzfaser. Die Blätter von *Globularia vulgaris* verhielten sich gegen die genannten Extractionsmittel ähnlich denen von *Globularia alypum*. Das *Globularin* ist ein Glycosid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_8$; es spaltet sich unter dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren und alkalischer Laugen in Zucker und *Globularetin* nach der Gleichung : $C_{15}H_{20}O_8 - H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O$. Das Globularetin ist eine harzige Substanz, welche beim Kochen mit alkalischen Laugen unter Aufnahme von Wasser in Zimmtsäure übergeht. — Das ätherische Oel konnte wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersucht werden. Die von Walz (2), welcher eine Untersuchung der Globularia ausgeführt hat, als *Globulariagerbsäure* bezeichnete Substanz dürfte verunreinigtes gewöhnliches Tannin gewesen sein. Durch die Arbeit von Heckel und Schlagdenhauffen werden übrigens mehrere Angaben von Walz berichtigt.

(1) Ann. chim. phys. [5] **28**, 67. — (2) JB. f. 1860, 560.

W. A. H. Naylor (1) hat die bittere Substanz der Rinde von *Hymenodictyon excelsum* abgeschieden und untersucht; dieselbe zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde, ist amorph und bildet mit verschiedenen Säuren Salze, welche nicht krystallisiren. Das Alkaloïd zeigt in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit dem Chinoïdin, Beberin und Paricin, ist aber mit keinem davon identisch.

Th. Bissinger (2) theilte die Ergebnisse von Untersuchungen der Pilze: *Lactucarius piperatus (Pfefferschwamm)* und *Elaphomyces granulatus (Hirschtrüffel)* mit. In dem mit Aether aus dem Lactucarius piperatus extrahirten Fette wurde Buttersäure, Glycerin, eine *Säure* von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_2$, welche wahrscheinlich mit der von Thörner (3) im Agaricus integer aufgefundenen Fettsäure identisch ist, ferner eine bei 36° bis 37° schmelzende krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich ein *Alkohol* von der Formel $C_{14}H_{30}O$ nachgewiesen. Die Asche dieses Pilzes ergab folgende Zusammensetzung in Procenten:

	Cl	SO_4	K	Na	PO_4	CO_3	
In Wasser löslich	1,19	5,74	41,77	5,04	15,42	19,48	
	CO_3	PO_4	Fe	Mn	Ca	Mg	SiO_2
In Wasser unlöslich	2,25	1,90	3,08	0,18	0,50	0,76	3,68

In dem *Elaphomyces granulatus* wurde das schon von Böttger beobachtete Vorkommen des *Mannits* bestätigt.

P. Bäſsler (4) hat eine Analyse der *Platterbse (Lathyrus pratensis)* geliefert. 100 Thle. der lufttrockenen Pflanze enthalten 15,16 Wasser, 5,52 Reinasche und 79,32 organische Stoffe. 100 Thle. Reinasche enthalten 32,65 Kali und 10,96 Phosphorsäure. 100 Thle. Trockensubstanz enthalten: Reinasche 6,35, Rohproteïn 24,44, Rohfaser 22,53, Rohfett 1,91 und stickstofffreie Extractivstoffe 44,77 Proc. In den jungen Pflanzentheilen wurde gefunden in Procenten der Trockensubstanz: 4,7 Proc. Gesammtstickstoff und 3,66 Proc. Proteïnstickstoff; in der gesammten

(1) Pharm. J. Trans. [3] 13, 817. — (2) Arch. Pharm. [3] 21, 321. — (3) JB. f. 1878, 652. — (4) Landw. Vers.-Stat. 29, 483.

oberirdischen Pflanze : 3,9 Proc. Gesammtstickstoff und 3,23 Proc. Proteïnstickstoff. Die weitere Untersuchung ergab in der Trockensubstanz : 0,0046 Proc. Salpetersäureanhydrid, 0,038 Proc. Ammoniak, ferner Amidosäureamidstickstoff 0,053 Proc. und Amidosäurestickstoff 0,044 Proc.

Hervé Mangon (1) hat die Pflanze *Mesembrianthemum crystallinum* in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien untersucht und folgende mittlere Zusammensetzung gefunden :

	Wasser	96,810
	Verbrennliche Substanzen	1,800
Asche	Chlor	0,256
	Kali	0,449
	Natron	0,256
	andere Mineralstoffe . .	0,429.

Der Hauptbestandtheil dieser Pflanze ist demnach eine verdünnte Lösung von Alkalisalzen und dieselbe würde sich zum Anbau auf salzigem Boden eignen, aus dem sie die Salze aufnehmen und zur Erzeugung von Soda und Potasche vorbereiten würde. — Ed. Heckel (2) erinnert, dafs Er eine Untersuchung dieser Pflanze schon früher im Bulletin de la Société des Pharmaciens des Bouches-du-Rhone veröffentlicht habe, die zu ähnlichen Resultaten geführt hat; bemerkenswerth ist, dafs die Pflanzen aus verschiedenen Gegenden sehr verschiedenen Wassergehalt aufweisen, so die Pflanzen aus der Normandie 96,8 Proc., jene aus der Provence nur 80 Proc. Wasser.

C. S. Hallberg (3) lieferte eine Zusammenstellung der wichtigsten neueren Bereitungsweisen von *Mutterkornpräparaten*, welche als Arzneimittel in Verwendung sind.

J. Schmieder (4) hat eine kritische Besprechung der verschiedenen Vorschriften zur Bereitung des *Extractum secalis cornuti (Mutterkornextract)* geliefert. Er empfiehlt folgende Methode zur Darstellung eines sehr wirksamen Extractes : Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und zerkleinerte

(1) Compt. rend. **96**, 80. — (2) Daselbst **96**, 592. — (3) Monit. scientif. [illegible] 903. — (4) [illegible] harm. [3] **21**, 347, 425.

Mutterkorn wird mit destillirtem Wasser bei 20 bis 25° im Verdrängungsapparate extrahirt, die wässerige Flüssigkeit wird bis zum halben Gewichte des in Arbeit genommenen Mutterkorns auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren eingedampft, worauf man die (nach einer Wasserbestimmung, welche mit einer Probe der abgedampften Flüssigkeit vorgenommen wurde) dem Wassergehalte gleiche Gewichtsmenge von 80 procentigem Weingeist unter Umrühren zusetzt; nachdem diese Mischung einen Tag lang ruhig gestanden, wird filtrirt und das Filtrat sofort unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade zur Consistenz eines dicken Extractes verdampft, das man, um Harz, Oel, Mycose und die sogenannten Acria zu entfernen mit starkem Alkohol auskocht. Der Alkohol wird abgegossen und das rückständige Extract durch Erwärmen von anhaftendem Alkohol befreit.

H. G. Greenish (1) beschrieb eine Methode, welche Er angewendet hat, um aus der Wurzel von *Nerium odorum* zwei *Bitterstoffe* auszuscheiden, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Wyndham R. Dunstan und F. W. Short (2) empfehlen zur quantitativen Bestimmung der *Alkaloïde* der *Nux vomica* folgendes Verfahren : 5 g der fein gepulverten Samen werden in einem continuirlichen Extractionsapparate mit einer Mischung von 30 ccm Chloroform und 10 ccm Alkohol erschöpft, die erhaltene Flüssigkeit wird mit 25 ccm einer 10 procentigen Schwefelsäure ausgeschüttelt und nach Trennung beider Flüssigkeitsschichten mittelst des Scheidetrichters das Ausschütteln mit 15 ccm der 10 procentigen Schwefelsäure wiederholt. Die sauren Lösungen werden hierauf mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung wird in einem tarirten Gefäſse auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand, welcher die reinen Alkaloïde repräsentirt, bis zum constanten Gewichte getrocknet. Mit Hülfe dieser Methode wurden

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 289. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 665.

verschiedene Handelssorten von *Nux vomica* (1) untersucht; der Alkaloïdgehalt betrug von 2,74 bis 3,90 Proc.

N i e d e r s t a d t (2) untersuchte einige Wassergewächse, nämlich *Stratiotes aloïdes, Nymphaea alba* und *Nuphar luteum*. Das lufttrockene Kraut von *Stratiotes aloïdes* enthält 2,52 Proc. Stickstoff, entspr. 15,75 Proc. Proteïnstoff, ferner 19,54 Proc. Asche; die letztere enthält :

K_2O	Na_2O	MgO	CaO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Cl	SO_3	P_2O_5	CO_2	SiO_2
15,96	14,29	3,78	16,23	8,10	2,93	4,74	11,43	19,17	4,02.

Der Stickstoffgehalt der Blüthen von *Nymphaea alba* und *Nuphar luteum* beträgt im Durchschnitt 3,34 Proc. Die Blätter von Nuphar mit den Stielen gaben 11,25 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung :

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SO_3	Cl	P_2O_5	CO_2	SiO_2
11,61	20,4	21,7	1,06	3,34	1,37	10,35	2,53	25,48	4,56.

Ein Gemisch der Blüthen von Nymphaea und Nuphar lieferte 10,94 Proc. Asche, welche enthielt :

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Cl	SO_3	P_2O_5	SiO_2	CO_2
37,83	14,18	1,13	4,88	1,53	16,43	3,48	8,4	5,06	10,78.

Die Blätter von Nymphaea alba lieferten 11,14 Proc. Asche, welche folgendermafsen zusammengesetzt ist :

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SO_3	Cl	P_2O_5	SiO_2	CO_2
11,6	12,98	26,9	3,76	0,66	1,57	17,38	4,47	1,78	22,82.

C. J. H. W a r d e n (3) fand die durch Auslaugen der Asche von *Pistia Stratiotes* gewonnene Salzmasse, welche in Bengalen und Hindostan als „páná salt" bezeichnet wird, folgendermafsen zusammengesetzt :

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 1053. — (2) Landw. Vers.-Stat. **29**, 247. — (3) Chem. News **47**, 133.

Chlorkalium	73,0916
Schwefels. Kalium	22,6130
Kohlens. Kalium	Spuren
Chlornatrium	0,4727
Schwefels. Calcium	0,5874
Schwefels. Magnesium	0,2574
Eisenoxyd und Aluminiumoxyd	0,0982
Sand und Kieselsäure	0,3673
Organische Substanz	0,3575
Wasser	1,8674.

Nitrate, Nitrite und Phosphate, Brom und Jod enthält die Asche nicht. Die bei 130° getrocknete Pflanze lieferte 31,4583 Proc. Asche, davon waren in Wasser löslich 6,1426 Proc., unlöslich 25,3463 Proc.

Eine Monographie über *Piscidia erythrina*, welche neuerlich als Arzneimittel verwendet wird, findet sich in Riv. chim. med. farm. (1).

E. Hart (2) hat aus dem flüssigen Extracte von *Piscidia erythrina* die wirksame Substanz, welche Er *Piscidia* nennt, abgeschieden und untersucht. Diese Substanz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren in Form kleiner vier- oder sechsseitiger Prismen erhalten, welche bei 192° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure, sowie Schwefelsäure lösen die Substanz leicht auf, Wasser scheidet sie aus diesen Lösungen ab. Durch Kochen mit verdünnten Säuren findet keine Zuckerabspaltung statt. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_{29}H_{24}O_8$ entsprachen.

Niederstadt (3) hat die Blüthenblätter der weifsen und rothen Varietät von *Rosa centifolia* untersucht. Die Blüthenblätter der rothen Rose enthalten : 86,178 Proc. Wasser, 3,64 Proc. Stickstoff und 3,511 Proc. Asche. In der Asche sind enthalten :

(1) Riv. chim. med. farm. **1**, 102. — (2) Am. Chem. J. **5**, 39. — (3) Landw. Vers.-Stat. **29**, 251.

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Cl	CO_2
43,816	1,126	6,021	6,279	1,053	7,819	16,469	1,492	0,694	15,387.

Die Blüthenblätter der weifsen Rose enthalten : 91,726 Proc. Wasser, 3,163 Proc. Stickstoff und 3,924 Proc. Asche; die letztere enthält :

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Cl	CO_2
42,054	1,538	8,058	6,411	1,979	5,075	11,324	2,402	4,288	17,836.

E. Meifsl und F. Böcker (1) haben die *Bohnen* von *Soja hispida* untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt : 1) Die Bohnen der Soja enthalten keine Kleberproteïnstoffe und nur sehr geringe Mengen von Amidokörpern. 2) Der in Kaliwasser lösliche Eiweifskörper ist identisch mit dem durch Wasser oder 10 procentige Kochsalzlösung extrahirten und erweist sich als *Caseïn*, das dem Legumin aus Hülsenfrüchten am nächsten kommt; im aschefreien Zustande besteht es aus 51,24 Proc. C, 6,99 Proc. H, 16,38 Proc. N, 0,47 Proc. S und 24,92 Proc. O. 3) Die aus dem Filtrat vom Caseïn beim Kochen niederfallende, als Albumin bezeichnete Eiweifssubstanz unterscheidet sich in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich vom gewöhnlichen Albumin, gleicht dagegen sehr dem Albumin aus Erbsen. Dieses *Sojaalbumin* ist möglicherweise ein Umwandlungsproduct des Caseïns und enthält : 52,58 Proc. C, 7 Proc. H, 17,27 Proc. N. 4) Die aus den Mutterlaugen vom Caseïn und Albumin durch Kupfersalze abgeschiedenen stickstoffhaltigen Niederschläge bestehen zum gröfsten Theile aus Kupferoxydverbindungen des der Fällung entgangenen Caseïns, verunreinigt mit stickstofffreien Substanzen. 5) Der Stickstoff in dem durch Kaliwasser erschöpften Rückstand der Soja gehört dem unlöslich gewordenen Caseïn an. Durch längeres Aufbewahren oder Rösten der Sojabohne wird dessen Menge vermehrt, indem schliefslich fast sämmtliches Caseïn in die unlösliche Modification übergeht. 6) Von den im Kaliwasser löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheilen entfallen über 90 Proc. auf Caseïn und 1,5 bis

(1) Monatsh. Chem. 4, 349.

2 Proc. auf Albumin. 7) Die Verbrennung mit Natronkalk ist für die Bestimmung des Stickstoffes im Caseïn nicht brauchbar, dagegen anwendbar zur Ermittlung desselben in der ganzen Sojabohne. 8) Der in Aether lösliche Theil der Bohne besteht aus 90 bis 95 Proc. Neutralfett und 5 bis 10 Proc. Cholesterin, Lecithin, Wachs und Harz. 9) Unter den übrigen stickstofffreien Bestandtheilen finden sich außer Cellulose eine kleine Menge Zucker, annähernd 10 Proc. Dextrin und weniger, als 5 Proc. Stärke, letztere in sehr kleinen runden Einzelkörnern. 10) Die Zusammensetzung der Sojabohne in runden Zahlen ist folgende :

Wasser	10
Lösliches Caseïn	30
Albumin	0,5
Unlösliches Caseïn	7
Fett	18
Cholesterin, Lecithin, Wachs, Harz	2
Dextrin	10
Stärke (weniger als)	5
Cellulose	5
Asche	5
Zucker, Amidokörper u. dgl.	kleine Mengen.

E. Schmidt und H. Römer (1) haben das Vorkommen *freier, kohlenstoffreicher Fettsäuren in pflanzlichen Fetten* constatirt. Sie fanden in dem Fette der *Kokkelskörner* freie *Stearinsäure* und überdies ein Gemenge niederer freier Fettsäuren, welche nicht getrennt werden konnte, in der *Muskatbutter* neben ziemlich viel freier *Myristinsäure* eine Säure, die wahrscheinlich Stearinsäure ist, endlich in dem *Lorbeerfette* ein Gemenge freier Fettsäuren, deren vollständige Trennung bisher nicht gelang.

E. Valenta (2) hat das sogenannte *Hederichöl* (Oel von *Raphanus raphanistrum L.*), welches als Ersatz für das Rüböl verwendet wird, untersucht. Das rohe Oel hat bei 15° eine Dichte von 0,9175 und erstarrt weit unterhalb — 8°. 1 g Hederichöl

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 34. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 36.

bedarf zur Verseifung, die schwer erfolgt, 174 mg Aetzkali, 1 g Rüböl braucht dazu 177 mg Aetzkali. Neben vielen anderen Reactionen hebt Valenta die folgende als charakteristisch für das Hederichöl hervor, durch welche dasselbe in Gemischen erkannt werden kann : Etwa 5 g des Oeles werden mit Kalilauge und Weingeist unter Erwärmen theilweise verseift und die erhaltene Seife darauf von dem noch unverseiften, goldgelben, fast geruch- und geschmacklosen Oele durch Filtration getrennt. Das eingeengte Filtrat färbt sich, wenn gröfsere Mengen von Hederichöl vorhanden sind, beim Versetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction deutlich grün.

A. R. Leeds (1) hat die zuerst von Staněk (2) begonnene Untersuchung des bei der Destillation des *Ricinusöles* im Vacuum bleibenden Rückstandes wieder aufgenommen. Die kautschukähnliche klebrige Masse wurde mit Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen, wodurch sie ihre bräunlichrothe Farbe verlor und grauweifs wurde; die Elementaranalyse führte zu der schon von Staněk aufgestellten Formel $C_{42}H_{68}O_5$. Beim Kochen dieser Substanz mit Kalilauge findet Verseifung statt, es konnte jedoch Glycerin nicht nachgewiesen werden. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Salzsäure ein Oel abgeschieden, dessen Zusammensetzung der schon von Staněk aufgestellten Formel $C_{36}H_{68}O_7$ entspricht; dieses Oel liefert bei fractionirter Destillation drei Fractionen, welche bei 120°, 180° und 220° übergingen. Acroleïn trat weder bei der Verseifung, noch bei der fractionirten Destillation auf, weshalb Leeds meint, die Annahme von Staněk, die kautschukartige Substanz sei eine Acrylverbindung, finde keine Stütze durch das chemische Verhalten derselben.

M. C. Traub (3) hat eine erneute Untersuchung des *Cacaoöles* (gewöhnlich *Cacaobutter* genannt) vorgenommen, unter besonderer Berücksichtigung der bezüglichen Arbeit von Kingzett (4). Es ergab sich, dafs die von Kingzett angenom-

(1) Ber. 1883, 290. — (2) JB. f. 1854, 464. — (3) Arch. Pharm. [3] **21**, 19. — (4) JB. f. 1877, 728.

menenen Säuren, nämlich die *Theobromasäure*, und eine der Laurinsäure isomere, mit ihr aber nicht identische Säure *nicht* existiren und dafs die Cacaobutter aus den Glycerinverbindungen der Oel-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und *Arachinsäure* (1) besteht, durch deren eigenthümliche Mischungsverhältnisse, ähnlich vielen Metalllegirungen, einerseits die feste Consistenz, andererseits der niedere Schmelzpunkt bedingt zu sein scheint.

H. Senier (2) hat gefunden, dafs der in Alkohol unlösliche Theil des *Crotonöles* den *purgirend wirkenden Bestandtheil* desselben enthält. Der in Alkohol lösliche Theil enthält den *blasenziehenden Bestandtheil* des Oeles; dieser ist, soweit die angestellten Untersuchungen darüber Aufschlufs geben, ein Neutralfett, dessen Säure der Ricinusölsäure und der Leinölsäure verwandt ist.

Jaime Arbós y Tor (3) nennt die beim Erhitzen von Glycerin mit *fetten Oelen* entstehenden Destillationsproducte *Pyroleïne* und benutzt deren Eigenschaften zur Prüfung der fetten Oele auf Verfälschungen.

A. Renard (4) hat die Ergebnisse Seiner (5) Untersuchungen über die *Harzessenz* in einem gröfseren Aufsatze zusammengestellt.

K. Hock (6) hat beobachtet, dafs die folgenden blau gefärbten ätherischen Oele: *Kamillenöl, Wermuthöl, Schafgarbenöl*, ferner das Oel aus *Galbanum*, aus *Resina guajaci peruviana aromatica*, aus *Valeriana, Ferula Sumbul, Nectandra Puchury, Pogostemon Patchouli, Inula Helenium* und *Asa foetida* ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigen, nämlich drei Absorptionsstreifen im Roth und Orange. Obwohl die Oele ziemlich verschieden gefärbt erscheinen, treten die Absorptionsstreifen doch bei allen an denselben Stellen des Spectrums auf. Die genannten Oele liefern bei der Destillation anfangs farblose Producte, bei 150° gehen grünliche und blaugrüne Destillate

(1) JB. f. 1871, 808. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 446. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 624. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 950. — (5) JB. f. 1880, 1083; f. 1881, 1029; f. 1882, 1178. — (6) Arch. Pharm. [3] **21**, 17.

und bei 260° und darüber intensiv blaue Destillate über, welche die Absorptionsstreifen am schönsten zeigen, so dafs ihnen die Absorptionswirkung zuzuschreiben ist. Wenn auch die Oele verschiedene Zusammensetzung haben, so kommt doch allen derselbe blaue Farbstoff, *(Azulen)* zu. An der Luft verändert sich der blaue Farbstoff bald, bei Luftabschlufs dagegen hält er sich lange. Der Dampf der blauen Oele ist, wenn er in einer auf 300° erhitzten Röhre beobachtet wird, farblos und zeigt die genannten Absorptionsstreifen nicht. — Dazu bemerkt C. H. Wolff-Blankenese (1), dafs Er bereits im Jahre 1878 das spectroskopische Verhalten des blauen Kamillenöles beobachtet und in der Pharm. Zeitung Nr. 82, 1878 veröffentlicht habe. — K. Hock (2) erwidert darauf, dafs es sich Ihm nicht um die spectralanalytische Prüfung eines einzigen Oeles, sondern um die vergleichende Prüfung speciell der *blau* gefärbten Antheile verschiedener ätherischer Oele gehandelt habe.

L. Naudin (3) unterzog die Arbeit von F. Beilstein und E. Wiegand (4) über das *Angelicaöl* einer Kritik; Er hält ihre Resultate für unrichtig, theilweise durch Beobachtungsfehler, theilweise durch unreines Material bedingt. In einem später erschienenen Aufsatze corrigirte Er (5) Seine Kritik; Er war der Ansicht, die Arbeit von Beilstein und Wiegand beziehe sich auf das Oel der Angelicasamen, während dieselbe das Oel der Angelicawurzel behandelt. Naudin hat nunmehr das *Angelicawurzelöl* selbst dargestellt und untersucht; Seine Resultate weichen von denen Beilstein's und Wiegand's ab. Während die Letzteren dieses Oel als ein Gemenge von drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrachten, findet Er durch Rectification über etwas Natrium im Vacuum nur ein *Terpen*, das bei 166° siedet, ein spec. Gewicht von 0,87 bei 0° hat und rechts drehend ist; dasselbe liefert ein flüssiges Chlorhydrat, wird beim Erwärmen leicht polymerisirt und ist nach

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 361. — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 437. — (3) Bull. soc. chim. [2] **39**, 114; Monit. scientif. [3] **13**, 490, 910; Compt. rend. **96**, 1152. — (4) JB. f. 1882, 1179. — (5) Bull. soc. chim. [2] **39**, 407.

der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt; Naudin schlägt für dasselbe den Namen *β-Terebangelen* vor. In dem käuflichen Oele ist dieser Kohlenwasserstoff mit den bei der Destillation sich bildenden höher siedenden Polymeren und vielleicht mit etwas Terpentinöl gemischt.

H. P. Pettigrew (1) hat das *Birkenöl* (Oel von *Betula lenta)* untersucht. Dasselbe ist, wenn frisch destillirt, farblos, riecht angenehm, dem Gaultheriaöl ähnlich, hat das spec. Gewicht 1,18 bei 15° und siedet bei 218° und besteht ausschliefslich aus *Salicylsäure-Methyläther*.

J. Ossipoff (2) hat eine vorläufige Notiz über das *Hopfenöl* (3) aus käuflichem Lupulin veröffentlicht. Das durch Destillation mit Wasser bereitete, mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigte, dann über Potasche und über Chlorcalcium getrocknete Oel wird durch Salzsäure verharzt, durch Brom verkohlt. Tropft man das Oel in eine abgekühlte Lösung von Brom in Chloroform, so entsteht ein Additionsproduct. Durch Erhitzen des Hopfenöls mit 50 procentiger Schwefelsäure auf 150° bildet sich eine Säure, die ein krystallinisches Barytsalz und ein Silbersalz liefert. Bei der Oxydation des Hopfenöls mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Valeriansäure. Natrium löst sich im Hopfenöl unter Gasentwicklung und es entsteht dabei eine rothbraune, zum Theil krystallinische, in Wasser unlösliche Masse, aus der verdünnte Schwefelsäure ein Oel abscheidet; die wässerige Lösung enthält flüchtige Säuren, darunter wahrscheinlich Valeriansäure.

L. Pesci (4) hat das *ätherische Oel* der Samen von *Phellandrium aquaticum* untersucht. Er isolirte durch fractionirte Destillation aus demselben ein Terpen *(Phellandren)* von der Formel $C_{10}H_{16}$, dessen Siedepunkt unter einem Drucke von 760 mm bei 171° bis 172° liegt; dessen spec. Gewicht bei 10° ist 0,8558, der Refractionsindex 1,484, das spec. Drehungsvermögen $[\alpha] = -16,74$. Mit Chlorwasserstoff liefert das Terpen eine

(1) Pharm. J. Trans. [3] 14, 167. — (2) J. pr. Chem. [2] 28, 447. (3) Vgl. JB. f. 1880, 1068. — (4) Riv. chim. med. farm. 1, 174.

Verbindung, die sich in der Wärme sehr leicht zersetzt. Durch andauerndes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 140° bis 150° entsteht aus dem Terpen ein fester, in Wasser und Alkohol unlöslicher, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Choroform löslicher Körper, der nicht krystallisirt; derselbe schmilzt bei 86°, hat ein spec. Gewicht von 0,9523 und ist procentisch mit dem Terpen $C_{10}H_{16}$ gleich zusammengesetzt. Sein Refractionsindex ist 1,528, sein spec. Drehungsvermögen $[\alpha] = +103,1^{\circ}$. Es gelang nicht, eine Verbindung mit Chlorwasserstoff herzustellen; wahrscheinlich liegt hier ein *Diterpen* $C_{20}H_{32}$ vor.

E. Jahns (1) hat das ätherische Oel der *Thuja occidentalis* untersucht und dabei andere Resultate erhalten, als seiner Zeit Schweizer (2). Das zur Untersuchung verwendete, aus den Zweigspitzen bereitete frische Oel war blafs grüngelb, von campherartigem Geruche und dem spec. Gewicht 0,918 bei 15°; dessen Linksdrehung $[\alpha]_D = -5,19^{\circ}$, der Brechungsindex für D bei 15° = 1,46. — Durch fractionirte Destillation wurde das Oel in folgende Bestandtheile zerlegt : 1) etwa 10 Proc. eines rechtsdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$, bei 159 bis 161° siedend, für welches der Name *Thujaterpen* vorgeschlagen wird, 2) linksdrehendes *Thujol*, $C_{10}H_{16}O$, bei 195 bis 197° siedend, 3) rechtsdrehendes *Thujol*, bei 197 bis 199° siedend, 4) Spuren von Essigsäure- und Ameisensäureestern. — Die Differenzen zwischen diesen und den von Schweizer erhaltenen Resultaten lassen sich nur durch die Annahme erklären, dafs das Thujaöl nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzt und dafs klimatische Verhältnisse vielleicht einen Einflufs in dieser Beziehung ausüben.

G. Haufsner (3) hat den *Minjak-Lagam-Balsam* untersucht, welcher nach Mittheilungen von de Vrij aus Padang in Sumatra eingeführt worden ist. Der Balsam ist bernsteingelb, fluorescirend, dickflüssig, im Ganzen ähnlich dem Copaivabalsam aussehend; er schmeckt gewürzhaft, bitter, haftend scharf, löst

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 748. — (2) Ann. Chem. Pharm. **52**, 398. — (3) Arch. Pharm. [3] **21**, 241.

sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Durch Destillation wurde aus dem Balsam ein ätherisches *Oel* gewonnen, das aromatisch riecht, brennend schmeckt, bei 249° bis 251° siedet, bei 15° das spec. Gewicht 0,923 hat und links dreht. Nach der Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung kommt diesem Oele die Formel $C_{20}H_{32}$ zu. Durch Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff liefert das Oel eine krystallinische, bei 114° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32} . 4 HCl$. — Aus dem nach der Destillation übrig bleibenden Harzgemenge wurde durch weingeistige Kalilauge eine *Harzsäure* extrahirt, welche amorph ist und ein Kupfersalz von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_3Cu$ liefert. Das nach dem Behandeln mit Kalilauge zurückgebliebene Harz lieferte beim Schmelzen mit Aetzkali Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure und ein Phenol, das nicht näher untersucht werden konnte. Es zeigen sich demnach beim Vergleiche des Minjak-Lagam-Balsams mit dem Copaivabalsam und Gurjunbalsam (1) mannigfache Uebereinstimmungen und Analogieen und es mufs daher der Minjak-Lagam-Balsam auf denselben Ursprung zurückgeführt werden, der uns von dem Gurjunbalsam bekannt ist.

A. Lévy (2) hat einen Aufsatz über *Kautschuk* veröffentlicht, in welchem dessen Geschichte, Stammpflanze, Gewinnung, chemische Zusammensetzung, Verarbeitung, Vulcanisation, sowie der Handel mit Kautschukwaaren ausführlich behandelt sind.

W. Kelbe und J. Lwoff (3) haben in den Producten der trockenen Destillation des *Colophoniums Methylalkohol* aufgefunden.

Ad. Renard (4) hat die Producte der trockenen Destillation des *Colophoniums* näher untersucht. Aufser einer reichlichen Menge von brennbaren Gasen, unter denen sich viel Wasserstoff befindet, wurde ein schwarzer Theer und ein wenig Wasser erhalten. In dem Theere liefsen sich Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol und etwas Naphtalin nachweisen, indem das bis

(1) JB. f. 1876, 907. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 211. — (3) Ber. 1883, 351. — (4) Compt. rend. **97**, 111.

300° Uebergehende fractionirt wurde. Durch fortgesetzte Destillation des Rückstandes wurde zwischen 340° und 360° ein Oel erhalten, aus dem nach dem Erkalten durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol zwei *isomere* Kohlenwasserstoffe resultirten, deren einer gelb, in Alkohol wenig löslich, deren anderer weifs, in Alkohol leicht löslich war; es wird für dieselben der Name *Colophanthren* vorgeschlagen. Die Elementaranalyse ergab 93,02 bis 93,20 Proc. C, 6,71 bis 7,18 Proc. H. Die Dichte in Dampfform konnte noch nicht bestimmt werden, weil bei dem Siedepunkt des Schwefels Zersetzung eintrat. Die beiden Kohlenwasserstoffe scheinen sich unter geeigneten Bedingungen in einander umzuwandeln. Durch Oxydation mit Chromsäure liefern diese Kohlenwasserstoffe ein Diaceton (unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure), aus dem ein violetter Farbstoff dargestellt wurde, der gebeizte Stoffe ähnlich wie Alizarin färbt.

F. Canzoneri (1) hat das *Harz* von *Thapsia garganica* untersucht. Er stellte daraus dar eine krystallisirte organische stickstofffreie Substanz, welche blasenziehende Wirkungen ausübt, normale Caprylsäure und eine neue Säure, die Er *Thapsiasäure* nennt; diese ist krystallinisch, schmilzt bei 123° bis 124°, ist zweibasisch und nach der Formel $C_{16}H_{30}O_4$ zusammengesetzt.

Thierchemie.

E. Mulder (2) erinnert daran, dafs Er schon im Jahre 1865 Versuche über das *Leitungsvermögen der Nerven* veröffentlicht hat, welche zu der Hypothese führten, dafs das Leitungsvermögen der Nerven der Verbreitung einer chemischen Reaction zugeschrieben werden könne. Die Art der Reaction könnte man in eine Reihe mit der Entzündung der explodirenden Körper stellen.

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 514. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 93.

R. Pott (1) hat Versuche über die *Respiration des Hühnerembryo in einer Sauerstoffatmosphäre* angestellt im Anschlusse an Seine (2) früheren Untersuchungen. Es hat sich ergeben, dafs der Embryo sich in Sauerstoff fortentwickelt und dafs sich das Ei sogar unter günstigen Umständen vom ersten Bebrütungstage ab in Sauerstoff entwickeln kann. Aus den quantitativen sechsstündigen Respirationsversuchen ergiebt sich, dafs das in Sauerstoff athmende entwickelte Ei von der zweiten Woche an erheblich mehr Kohlensäure, als das eben so weit entwickelte, Luft athmende producirt. Der im Sauerstoff entwickelte Embryo ist normal ausgebildet, die äufsere Form seiner Organe bleibt selbst nach längerer Einwirkung des Sauerstoffes intact, aber es zeigen sich am Sauerstoff-Embryo einige charakteristische Veränderungen : die Gefäfse der Allantoïs werden schon nach kurzer Wirkung des Sauerstoffes intensiver roth. Die ganze Haut des Embryo ist rosa bis tiefroth gefärbt, auch Beine und Schnabel sind roth, selbst die Amniosflüssigkeit ist roth; diese sowohl, als das tiefer roth gefärbte Blut des Embryo zeigen die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Die rothe Farbe der Amniosflüssigkeit rührt wahrscheinlich von gelöstem Blutfarbstoff und nicht von rothen Blutkörperchen her.

A. Danilevsky (3) hat die Abhängigkeit der *Contractionsart* der *Muskeln* von den Mengenverhältnissen einiger ihrer Bestandtheile untersucht. Er bestimmte in den Muskeln verschiedener Thiere durch Extraction mit Salmiaklösung den Gehalt an *Myosin* und an dem in der Salmiaklösung unlöslichen *Bündelgerüst*. Die Bestimmungen ergaben : 1) Dafs, wie die Menge der Trockensubstanz, so auch die des Myosins und des Bündelgerüstes in der Thierreihe sehr grofsen Schwankungen unterliegt. 2) Dafs diese Schwankungen in keinen constanten Verhältnissen zur Systemstellung der Thiere, zu ihrer Gröfse, sowie auch zur Energie der Oxydationsprocesse ihres Organismus stehen. 3) Dafs diese Schwankungen auch in keiner beständigen

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 268. — (2) JB. f. 1882,
(3) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 124.

Relation zu der Farbe der Muskeln stehen. 4) Dafs die Mengen der Trockensubstanzen der Muskeln durchaus nicht mafsgebend sind für die Menge des Myosins und des Bündelgerüstes, denn bei dem gleichen Gehalt an ersterem findet man grofse Verschiedenheiten in der Quantität der letzteren. Vergleicht man die Bewegungsart der Muskeln, wie sie sich unter den gewöhnlichen Lebensverhältnissen der Thiere äufsert, mit den Ergebnissen der Analyse, so zeigt sich, dafs je schneller die Contractionen und Erschlaffungen der Muskeln ausgeführt werden, desto reicher die letzteren an Gerüstsubstanz im Verhältnifs zu Myosin sind. Danilevsky stellte folgende drei Sätze diesbezüglich auf : 1) Myosin und Gerüstsubstanzen sind am Zusammenziehungs- und Erschlaffungsprocesse der quergestreiften Muskeln direct betheiligt. 2) Ihre relativen Mengen üben auf den zeitlichen Ablauf dieser Processe einen bestimmenden Einflufs aus. 3) Der gröfsere relative Gehalt des Muskels an Gerüstsubstanzen geht mit der gröfsern innern Beweglichkeit der Muskelmasse Hand in Hand. Untersuchungen am Herzen ergaben den Schlufs, dafs nicht die absoluten Mengen des Myosins und des Gerüstes, sondern die relative Menge beider den Bewegungscharakter des Muskels bestimmt. In der Zusammensetzung der Muskeln können sich unter verschiedenen Lebensbedingungen Veränderungen nach zwei Richtungen vollziehen : 1) Kann der Gehalt an Bündelgerüst vergröfsert werden, was den Myosingehalt herabsetzt, 2) kann die Menge des Bündelgerüstes eine Verminderung erfahren, was eine Vermehrung der Myosinmenge zur Folge hat. Alle an Gerüstsubstanz reichen Muskeln liefern trübe Myosinlösungen, die trübende Substanz bleibt beim Filtriren auf dem Filter; diese Substanz mufs diejenige sein, welche so leicht auf ihre Kosten den Myosingehalt der Muskeln vergröfsern kann, oder in andern Fällen sich unter Mitwirkung des Myosins und zugleich mit seiner Verminderung in den Muskeln neu bildet.

B. Danilewsky (1) hat neue Berechnungen über die *Wärmeproduction und Arbeitsleistung des Menschen* veröffentlicht.

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 175.

G. Kempner (1) hat Untersuchungen über den Einfluß mäßsiger *Sauerstoff*verarmung der *Einathmungsluft* auf den Sauerstoffverbrauch der *Warmblüter* angestellt. Um den bei kurz dauernden Versuchen ins Gewicht fallenden Einfluſs der bei Beginn in den Lungen enthaltenen Residualluft zu eliminiren, wurden an Thieren in einem geschlossenen Respirationsapparate länger (ungefähr eine Stunde) dauernde Versuche angestellt. Die *Säugethiere* zeigten ausnahmslos eine Herabsetzung des Sauerstoffverbrauches in der sauerstoffarmen Luft, nicht so regelmäſsig die *Vögel*, welche demnach den Sauerstoffmangel in der Athmungsluft durch Erhöhung der Respirationsthätigkeit besser compensiren.

A. Dennig (2) hat spectralanalytische Messungen der *Sauerstoffzehrung der Gewebe* in gesunden und kranken Zuständen vorgenommen.

M. Nencki und N. Sieber (3) haben eine neue Methode, die *physiologische Oxydation* zu messen, angegeben und den Einfluſs, welchen *Gifte und Krankheiten* auf diese Oxydation ausüben, studirt. Sie gehen von der Thatsache aus, daſs Benzol im Organismus zu Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt wird (4). Es wird von ein und demselben Individuum sowohl bei Fleisch- und Pflanzenfressern, als auch beim Menschen innerhalb längerer Zeiträume stets der gleiche Bruchtheil des *Benzols* zu *Phenol* oxydirt; Hunger und unzureichende Ernährung beeinflussen diesen Vorgang nur wenig, dagegen ist derselbe bei Hunden und Kaninchen sehr von der Individualität abhängig. Bei der *Phosphorvergiftung* liegt die Oxydation im Organismus total darnieder, wie schon von O. Schultzen und L. Rieſs (5) erwiesen wurde; auf der Höhe der Intoxication hört die Oxydation des Benzols zu Phenol ganz auf. Versuche mit *arseniger Säure* und mit *Arsensäure* ergaben das interessante Resultat, daſs selbst tödtliche Dosen dieser Gifte auf die Oxydation

(1) Ber. 1888, 249; Arch. pathol. Anatom. **89**, 290. — (2) Zeitschr. Biol. **19**, 483. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 319. — (4) JB. f. 1880, 1098. — (5) JB. f. 1869, 810.

des Benzols im Organismus keinen Einfluſs haben, Kupfersalze, Platinsalze, ferner Aether, Chloroform und Chloral beeinträchtigen diese Oxydation; daran ist nicht Mangel an Sauerstoff, sondern höchst wahrscheinlich die veränderte chemische Beschaffenheit des Portoplasma's schuld. Die Ansicht von Schmiedeberg (1), daſs das Wesen der Oxydation im Thierkörper in einer Synthese unter Wasseraustritt zu suchen sei, wird bezweifelt, weil bei herabgesetzter Oxydation doch synthetische Processe im Thierkörper vor sich gehen. Es wurde auch der Einfluſs einiger Krankheiten auf die Oxydationsvorgänge unter Anwendung der neuen Methode untersucht und zwar kamen in Betracht : Chlorose, perniciöse Anämie und Pneumonie. Die bei dem Pneumoniker und dem an perniciöser Anämie Erkrankten für oxydirtes Benzol gefundenen Zahlen liegen innerhalb normaler individueller Schwankungen, dasselbe gilt wahrscheinlich für die Chlorose; starke Verminderung beobachtet man bei *Leukämie*. Man konnte annehmen, daſs normaler Weise Xanthin zu Harnsäure oxydirt werde und weil bei Leukämie die Oxydation herabgesetzt ist, bleibe dann diese Oxydation aus. Ein Fütterungsversuch mit Xanthin an einem Hunde lehrte aber, daſs das *Xanthin* normaler Weise wahrscheinlich zu Kohlensäure und Harnstoff umgewandelt wird. Die Oxydation im Thierkörper ist in erster Linie von zwei Bedingungen abhängig : 1) von der Menge des zu den Geweben zugeführten molekularen Sauerstoffs, 2) von der Beschaffenheit der Gewebszellen, in denen die Oxydation stattfindet. Wahrscheinlich muſs, damit die Oxydation hinreichend intensiv werde, den Zellen ein Ueberschuſs an Sauerstoff zugeführt werden. Ein wesentliches Merkmal des lebendigen thierischen Protoplasma ist, daſs es ohne Sauerstoff nicht existiren kann, in sauerstofffreien Medien dauern die spontanen Protoplasmabewegungen nur kurze Zeit fort und bei längerm Aufenthalte in jenen Medien stirbt das Protoplasma ab. Nencki und Sieber sprechen die Hoffnung aus, daſs durch Verwendung Ihrer Methode bei

(1) JB. f. 1881, 1034.

physiologischen und namentlich bei pathologischen Untersuchungen die Erkenntnifs der chemischen Vorgänge in den Geweben wesentliche Fortschritte machen und dafs sie namentlich die bisherigen Methoden, so die Untersuchungen des respiratorischen Gaswechsels, ergänzen werde.

A. Lilienfeld (1) hat den *Gaswechsel fiebernder Thiere* untersucht; Er fafst Seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen : 1) Es wurde bestätigt, dafs die Kohlensäurebildung im Fieber erhöht ist. 2) Es wurde gefunden, dafs ebenfalls der Sauerstoffverbrauch im Fieber eine Steigerung erfährt und zwar so, dafs 3) bei beiden diese Steigerung die gleiche ist, dafs mit andern Worten der respiratorische Quotient durch das Fieber keine Aenderung erleidet. 4) Ferner wurde gefunden, dafs diese Steigerung im Gaswechsel nicht eine Folge der erhöhten Temperatur, sondern vielmehr deren Ursache ist, womit freilich nicht gesagt sein soll, dafs die gesteigerte Verbrennung allein die Erhöhung der Körpertemperatur im Fieber zu erklären im Stande wäre. Es mufs vielmehr gleichzeitig noch eine Aenderung in der Regulation der Wärmeabgabe eintreten, da ja bekanntlich bei gesunden Thieren viel gröfsere Steigerung der wärmebildenden Processe statthaben kann bei absolutem Gleichbleiben der Eigenwärme des Thieres. 5) Die Regulation der Körpertemperatur besteht, soweit die allerdings nicht zahlreichen Beobachtungen über diesen Punkt einen Schlufs gestatten, im Fieber fort, wenn auch ihr Mechanismus in demselben kein so vollkommener zu sein scheint, wie in der Norm. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stehen in gutem Einklange mit der von Zuntz (2) erwiesenen Thatsache, wonach die vermehrte Verbrennung im Fieber nur die Folge einer gesteigerten Innervation der Muskeln ist, also nur eine Vermehrung der normalerweise beständig von den Nerven in ihre Muskeln geschickten Reize und der dadurch hier vor sich gehenden oxydativen Processe darstellt. In der That wäre es schwer zu verstehen, wie beim Auftreten ganz

(1) Pflüger's Arch. Physiol. 32, 293. — (2) Medic. Centr. 1882, Nr. 32.

neuer, eigenartiger, fermentativer Processe in Blut und Geweben das Verhältnifs der beiden hauptsächlichsten Factoren des Stoffwechsels zu einander, des Sauerstoffs und der Kohlensäure, ungeändert bleiben sollte.

M. Rubner (1) behandelt in einer umfassenden Abhandlung auf Grund zahlreicher Thierversuche die Vertretungswerthe der hauptsächlichsten organischen *Nahrungsstoffe* im *Thierkörper*.

E. Jessen (2) hat Versuche angestellt über die Zeit, welche erforderlich ist, *Fleisch* und *Milch* in ihren verschiedenen Zubereitungen zu verdauen.

C. Husson (3) hat Studien über die Bedeutung der *würzenden Substanzen*, insbesondere des *Salzes* und *Essigs* für die Ernährung angestellt. Er fafst Seine Resultate folgendermafsen zusammen : Gewisse Würzen scheinen keinen andern Nutzen zu schaffen, als den Appetit und die Secretion der Verdauungssäfte anzuregen. Das *Kochsalz*, in kleinen Dosen, würde in diese Kategorie gehören, wenn es nicht zur Bildung von Salzsäure das Material lieferte, welche dem Magensafte eigenthümlich ist. Auf 500 g *Fleisch* sollten in der Küche nie mehr als 5 bis 10 g Salz verwendet werden, weil eine gröfsere Salzmenge die Wirkung des Magensaftes verzögert. Die nicht giftigen organischen Säuren erleichtern die Verdauung, so auch der Essig, wenn derselbe in so geringen Dosen angewendet wird, dafs er die Organe nicht irritirt. Während die Mineralsäuren und besonders die Salzsäure im Verhältnisse von 1 bis 4 auf 1000 für die Verdauung nöthig sind, wirken sie, wenn viel gröfsere Dosen derselben angewendet werden, auf die Verdauung störend ein.

F. Henrijean (4) hat, um die Rolle des *Alkohols* bei der *Ernährung* zu beleuchten, Respirationsversuche angestellt. Er bestimmte die Menge des in einer bestimmten Zeit aufgenommenen Sauerstoffes und zwar 1) im nüchternen Zustande, 2) nach Einnahme von Alkohol und 3) nach einer Mahlzeit.

(1) Zeitschr. Biol. **19**, 313. — (2) Zeitschr. Biol. **19**, 129. — (3) Compt. rend. **96**, 1603. — (4) Belg. Acad. Bull. [3] **5**, 113.

Das Versuchsindividuum war 22 Jahre alt und hatte ein Körpergewicht von 22 kg. Es wurden in $^1/_4$ Stunde folgende Sauerstoffmengen aufgenommen: 1) nüchtern 3,5 Liter, 2) nach Einnahme von Alkohol 4,17 Liter und 3) nach der Mahlzeit 4,35 Liter. Es findet demnach unter dem Einflusse des Alkohols eine erhöhte Sauerstoffaufnahme statt.

Ueber den Werth der *Weizenkleie* für die *Ernährung* des Menschen liegt eine umfassende Experimentaluntersuchung von M. Rubner (1) vor.

E. Ungar und G. Bodländer (2) haben einen *Zinngehalt in Nahrungs- und Genufsmitteln* nachgewiesen, welche in verzinnten Conservebüchsen aufbewahrt waren. Werden solche zinnhaltige Conserven genossen, so gelangt ein Theil des Zinns zur Resorption und kann im Blute, in verschiedenen Organen und im Harne nachgewiesen werden. Aus einem längere Zeit fortgesetzten Genusse der in verzinnten Blechbüchsen conservirten Speisen kann immerhin eine Schädigung der Gesundheit resultiren, doch ist diese Frage noch nicht durch die angestellten Versuche abgeschlossen, es ist vielmehr noch eingehende Forschung über die toxischen Wirkungen des Zinns und der zinnhaltigen Speisen nöthig.

M. Gruber (3) liefert einen zweiten Beitrag (4) zur Frage der Entwicklung elementaren *Stickstoffes im Thierkörper*. Er hat diesmal den Versuchsthieren mehr Wasser als früher, im Verhältnifs zur Fleischmenge und aufser Fleisch eine eben ausreichende Menge Fett gereicht und es ist Ihm so gelungen, die Thiere viele Wochen lang im Stickstoffgleichgewichte und auf gleichem Körpergewichte zu erhalten. Solchen Versuchsresultaten gegenüber ist die Annahme der Ausathmung einer irgend nennenswerthen Menge von Stickstoff nicht aufrecht zu erhalten. Gruber hält diesen indirecten Beweis gegen die Stickstoffexhalation auch nach der Arbeit von H. Leo (5) für

(1) Zeitschr. Biol. **19**, 45. — (2) Chem. Centr. 1883, 810. — (3) Zeitschr. Biol. **19**, 563. — (4) JB. f. 1880, 1087. — (5) JB. f. 1881, 1032.

nicht überflüssig, weil bei Leo's Versuchen die Darmgase mehr oder weniger vollständig von der Untersuchung ausgeschlossen waren; es ist aber sehr wohl möglich, daſs gerade im Darme Processe ablaufen, welche elementaren Stickstoff liefern. Eine Ansicht von F. Röhmann, daſs sich im Organismus aus der Salpetersäure salpetrigs. Ammon bilde und daſs dieses eine Quelle für den gasförmigen Stickstoff abgebe, hält Gruber für belanglos, weil nur geringe Spuren von salpetersauren Salzen eingeführt werden und ein Theil derselben unverändert im Harn erscheint.

Zuntz und v. Mering (1) haben den Einfluſs der *Nahrungszufuhr* auf die thierischen *Oxydationsprocesse* experimentell untersucht. Sie fassen Ihre Resultate folgendermaſsen zusammen : 1) Bei directer Einführung ins Blut sind sowohl stickstofffreie Substanzen (Milchsäure, Buttersäure, Glycerin, Zucker), wie stickstoffhaltige (Eiereiweiſs, Pepton) ohne wesentlichen Einfluſs auf die Gröſse der Sauerstoffaufnahme. Die Kohlensäureausscheidung ändert sich in dem Sinne, wie es der Verbrennung der betreffenden Substanz durch die constant bleibende Sauerstoffmenge entspricht. 2) Die bei Zufuhr von Nahrungsstoffen in den Magen auftretende Steigerung des Sauerstoffverbrauches wird im Wesentlichen durch die Arbeit des Verdauungsapparates verursacht. Die Annahme, daſs die per os eingeführten Nährstoffe im Wesentlichen nicht durch ihre Verbrennlichkeit, sondern durch die Arbeit, welche sie dem Darmkanal und seinen Drüsen (Leber u. s. w.) auferlegen, den Sauerstoffverbrauch steigern, findet eine gewichtige Stütze in der starken Steigerung des Sauerstoffconsums nach Zufuhr unverbrennlicher Abführmittel.

Im Anschlusse an obige Untersuchungen von Zuntz und v. Mering hat J. Wolfers (2) den Einfluſs einiger stickstofffreier Substanzen, speciell des *Alkohols* auf den thierischen *Stoffwechsel* studirt. Er resumirt Seine Resultate wie folgt :

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 173. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 222.

1) Die Kohlehydrate *Traubenzucker* und *Rohrzucker* können in reichlichen Mengen dem Blute eines Thieres zugeführt werden, ohne daſs dessen Sauerstoffbedarf steigt. 2) Die Kohlensäurebildung wächst unter diesem Verhältniſs, indem sich der respiratorische Quotient der Einheit nähert. 3) *Dextrin* scheint, auch in das Blut eingeführt, stark reizend auf den Darmkanal und die Nieren zu wirken und dadurch den Stoffwechsel zu steigern. 4) Direct oder vom Magen her in das Blut gebrachter *Alkohol* wird theilweise innerhalb des Organismus oxydirt und wirkt in diesem Sinne verändernd auf den respiratorischen Quotienten ein. 5) Der Sauerstoffverbrauch wird durch Alkoholgenuſs erheblich gesteigert und nimmt an dieser Steigerung meist auch die Kohlensäureausscheidung, wenn auch in einem geringen Maſse Theil. Es ist demgemäſs unrichtig, dem Alkohol eine die Oxydationsprocesse herabsetzende Kraft zuzuschreiben. Das häufig beobachtete Sinken der Temperatur des Körpers nach dem Genuſs von Alkohol ist daher der vermehrten Abgabe von Wärme zuzuschreiben, welche so stark ist, daſs sie die vermehrte Bildung übercompensirt. 6) Die Muskelarbeit scheint die Art der Umsetzungen im Körper, so weit sich dieses aus dem respiratorischen Quotienten ergiebt, nicht zu beeinflussen.

J. Potthast (1) hat im Anschlusse an die Arbeit von Zuntz und v. Mering (Seite 1435) den *Einfluſs stickstoffhaltiger Nahrung* auf den thierischen *Stoffwechsel* untersucht. Zunächst wurde die Angabe der Letzteren bestätigt, daſs rohes *Pepton* den Gaswechsel nicht unerheblich steigere. Es lieſs sich weiter darthun, daſs diese steigernde Wirkung weder dem reinen Pepton, noch dem Asparagin, welches als Typus der bei der Verdauung gebildeten Amidsubstanzen gewählt wurde, zuzuschreiben ist. Will man nun nicht annehmen, daſs die andern bei der Verdauung gebildeten Amidkörper sich erheblich anders verhalten, als Asparagin, so kommt man zu dem Schlusse, daſs entweder das Verdauungsferment, oder die bei der Verdauung

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 280.

in geringer Menge gebildeten Extractivstoffe die erregende Wirkung der rohen Peptonlösung hauptsächlich bedingen. Für das *Asparagin*, dessen reichliches Vorkommen in vielen Futterstoffen es zu einem praktisch wichtigen Nahrungsbestandtheil machen, wurde durch Versuche bewiesen, dafs es bei seiner Verbrennung im Körper Körpermaterial spart, denn der Sauerstoffverbrauch wächst viel weniger, als der Oxydation so erheblicher Asparaginmengen entsprechen würde. Das Asparagin ist demnach ein wirklicher Nährstoff.

M. Rubner (1) hat den Einflufs der *Körpergröfse* auf *Stoff- und Kraftwechsel* studirt.

B. Schulze (2) hat den Einflufs des *Bromkaliums* auf den *Stoffwechsel* untersucht.

A. Lebedeff (3) hat einen Aufsatz veröffentlicht, welcher folgendermafsen betitelt ist: Woraus bildet sich das *Fett* in Fällen der *acuten Fettbildung?* Experimenteller Beitrag zur Kenntnifs der *Leber-* und *Milchfette*. Der Aufsatz gestattet einen kurzen Auszug nicht. — H. Weiske (4) machte zu diesem Aufsatze einige berichtigende Bemerkungen, die sich auf die Mastung der Herbivoren und auf den Einflufs des Futters auf die Qualität der Milch beziehen.

N. Tschirwinsky (5) hat Fütterungsversuche an jungen Schweinen angestellt, welche einen Beitrag zur Lösung der Frage über die *Fettbildung* im thierischen Organismus liefern sollten. Als Futter wurde Gerste und ein Gemenge von Gerste mit Stärkemehl verwendet. Das Ergebnifs der Versuche beweist, dafs nicht alles angesetzte Fett aus den Eiweifskörpern der Nahrung herstammt, sondern dafs die *Kohlehydrate* direct an der Fettbildung theilnehmen.

Auch E. Meifsl und F. Strohmer (6) haben Untersuchungen über die Bildung von *Fett* aus *Kohlehydraten* im *Thierkörper* ausgeführt. Es wurde ein junges Schwein mit Reis gefüttert,

(1) Zeitschr. Biol. **19**, 535. — (2) Zeitschr. Biol. **19**, 301. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 11; Ber. 1883, 2687. — (4) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 618. — (5) Landw [illegible] at. **29**, 317. — (6) Monatsh. Chem. **4**, 801.

das aufgenommene Futter, der Koth, der Harn und die durch Lungen und Haut ausgeschiedene Kohlensäure mittelst des Respirationsapparates genau bestimmt. Es gelangten pro Tag 289,22 g C und 6,08 g N zum Ansatz, von dem C entsprechen 20,1 g dem angesetzten Eiweifs und 269,12 g kommen auf angesetztes Fett, dessen Menge, da Schweinefett 76,5 Proc. Kohlenstoff enthält, 351,8 g beträgt. Aus der Nahrung können nur 7,94 g Fett angesetzt worden sein, aus dem im Körper zersetzten Eiweifs im günstigsten Falle 33,6 g; der Rest des angesetzten Fettes, nämlich 351,8 g pro Tag, mufs aus den Kohlehydraten der Nahrung gebildet worden sein.

A. Lebedeff (1) hat die Ergebnisse Seiner Experimentaluntersuchungen über die *Aufnahme der Fette* mitgetheilt: Wird einem Thiere ein wohl charakterisirtes Neutralfett dargereicht, so kann man dasselbe wenige Stunden nach der Verdauung im Chylus nachweisen. Werden Fettsäuren verfüttert, so findet man dieselben im Chylus *nicht*. Das Fett des Chylus ist stets neutral, die Spuren von Fettsäuren, welche bisweilen in demselben gefunden werden, sind auf Ungenauigkeiten der Methode zurückzufühen. Alle Arbeiten, welche beweisen sollten, dafs im Organismus eine Synthese von Neutralfett aus *Fettsäuren* und *Glycerin* erfolge, sind unexact; eine solche Synthese findet nicht statt. Wenn an einen Hund *Seifen* verfüttert werden, so findet im Magen deren Zerlegung durch Salzsäure statt; die abgeschiedenen Fettsäuren findet man im Darm und später in der Leber, die alkalische Base der Seife wird als Chlorid im Harne ausgeschieden. Die Seife wirkt auffallend eiweifssparend und trotz ihrer diuretischen Wirkung verringert sie die Eiweifszersetzung mehr, als die ihr entsprechende Menge von Neutralfett oder Fettsäuren dies zu thun vermag. Wenn die Salzsäure des Magen zur vollständigen Zersetzung der Seife nicht ausreicht, so wird ein Theil derselben als neutrales Salz resorbirt, die Fettsäuren werden im Blute verbrannt und das Alkali wird als Carbonat durch den Harn ausgeschieden.

(1) Compt. rend. 97, 461.

Werden Fettsäuren verfüttert, so wird ein sauer reagirender Harn ausgeschieden; der Harn reagirt neutral oder schwach alkalisch, wenn eine mäßsige Menge von Seife verfüttert wird; er reagirt stark alkalisch bei Darreichung groſser Seifenmengen. Wird die Seife durch eine Gastrointestinal-Fistel eingeführt, so gelangt sie unverändert zur Resorption, die Fettsäuren werden verbrannt und Alkalicarbonat wird ausgeschieden. Der Fettgehalt des Chylus ist im normalen Zustande sehr variabel, aber die Aenderungen unterliegen bestimmten Gesetzen. Die Fettmenge im Chylus hängt wesentlich von der Natur der Nahrungsmittel ab; besteht die Nahrung aus fettfreiem Fleisch, so sinkt der Fettgehalt des Chylus auf ein Minimum herab, er steigt aber bedeutend, wenn man fette Substanzen in groſser Menge verfüttert; dabei kommt auch die Beschaffenheit des Versuchsthieres wesentlich in Betracht. Wenn unter besonderen Bedingungen Seife verfüttert wird, so kann der Chylus sehr reich an Fett werden. Lebedeff gelangt durch die Ergebnisse seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, daſs zwischen dem Zellgewebe des Darmes und dem Anfang der Chylus führenden Gefäſse ein ganz besonderes Organ existiren muſs, welches wie eine Drüse functionirt und Fett secernirt. Eines der Argumente ist den chemischen Untersuchungen entnommen, welche ergaben, daſs, wenn man einem Hunde *Leinölsäure* oder Leinölseife giebt, im Chylus immer ein neutrales Fett vorgefunden wird.

E. Külz (1) hat einen Beitrag zur Kenntniſs der *synthetischen Vorgänge im thierischen Organismus* geliefert. Er stellte aus dem Harne von Kaninchen, die täglich je 0,5 g Phenol per os erhalten hatten, eine linksdrehende, stickstofffreie, asbestartig krystallisirende, sublimirbare Säure dar, die in Folge von Analysen und Spaltungsversuchen als *Phenylglycuronsäure* bezeichnet wird. Die absolut reine Säure wirkt nicht reducirend, sie wird durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure in Phenol und *Glycuronsäure* (2) gespalten. Die Säure tritt auch im Harne

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 484; Ber. 1883, 1110. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 987.

auf, wenn man mit dem Phenol den Thieren zugleich schwefelsaures Natrium oder verdünnte Schwefelsäure beibringt. Giftige Wirkungen scheint die Phenylglycuronsäure nicht zu besitzen, sie geht, wenn man sie einem Thiere einverleibt, zum Theil unverändert in den Harn über. Gepaarte linksdrehende Glycuronsäuren stellte Külz aus dem *Harn* von Kaninchen dar, nach Einfuhr von *Hydrochinon*, *Resorcin*, *Thymol* und *Terpentinöl*. Linksdrehung des Harnes beobachtete Er nach Einverleibung von *Chlorphenolen*, *o-Mononitrophenol*, *p-Mononitrophenol*, *Kresol*, *Azobenzol*, *Hydrazobenzol*, *Amidobenzol* und *Indol*. Es handelte sich auch hierbei um gepaarte Glycuronsäuren.

O. Minkowski (1) hat die Untersuchungen von Schmiedeberg (2) über *Spaltungen im Thierkörper* fortgesetzt. Zunächst wurde nachgewiesen, dafs bei Hunden eine Spaltung der *Hippursäure* während des Lebens zu Stande kommt und damit die Angabe von Schmiedeberg bestätigt, jene von van de Velde und Stokvis (3) widerlegt. Versuche, welche mit zerhackter Schweinsniere, sowie mit dem Glycerinextract dieses Organes angestellt wurden, ergaben, dafs die Hippursäurespaltung zwar durch Zusatz von fäulnifshemmenden Substanzen ein wenig beeinträchtigt werden kann, dafs sie aber immer noch in ziemlich intensivem Grade stattfindet; die Spaltung scheint im Beginne des Versuches energischer vor sich zu gehen, als im weiteren Verlaufe desselben; Erwärmung auf Körpertemperatur beschleunigt die Spaltung erheblich. Durch Schweinsblut und Schweinsmuskel konnte nur eine sehr geringfügige Spaltung erzielt werden, vollständig negative Resultate ergaben die Spaltungsversuche mit Kaninchenorganen und die Rinderorgane verhielten sich vollkommen analog den Kaninchenorganen. Hundeniere besitzt, wie auch schon Schmiedeberg angab, die Fähigkeit, Hippursäure zu spalten, dagegen ergaben Versuche mit der Leber, dem Blute, der Milz und dem Muskel vom Hunde keine Spaltung der Hippursäure. Die Spaltung der Hippur-

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 445. — (2) JB. f. 1881, 1034. — (3) Vgl. S. 1469.

säure bei den angeführten Versuchen mufs der Gegenwart eines eigenartigen Enzyms zugeschrieben werden; ob dieses Enzym auch intra vitam die beobachtete Hippursäurespaltung bewirkt, ist dermalen noch nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden. Versuche über die Spaltung des *Benzylamins* lehrten, dafs verschiedene Organe diese Spaltung bewirken, welche die Hippursäure nicht spalten und dafs das Blut allein diese Spaltung nicht veranlafst. Nach Versuchen an fiebernden Kaninchen erscheint es nicht wahrscheinlich, dafs durch das Fieber eine nachweisbare Spaltung der Hippursäure im Organismus des Kaninchens bewirkt wird. Die Vermuthung, dafs Amidosäuren durch das *Histozym* (1) gespalten werden, fand bei Versuchen mit Glycocoll und Leucin keine Bestätigung, indem sich nach der Behandlung mit Schweinsnieren, sowie mit Fermentlösungen weder Glycolsäure noch Leucinsäure mit Sicherheit nachweisen liefs.

F. W. Pavy (2) hat über das Verhalten der *Kohlehydrate im thierischen Organismus* Folgendes beobachtet. Die Schleimhaut des Verdauungscanales enthält ein *Ferment*, welches Traubenzucker in Maltose, Rohrzucker gleichfalls in Maltose, und Stärke entweder in Maltose oder Dextrin umwandelt. Die Gegenwart von kohlens. Natron modificirt die Wirkung des maltosebildenden Fermentes und verursacht den Uebergang der Stärke in Dextrin statt in Maltose. Das Pfortaderblut enthält ein Ferment, welches die Umwandlung in Maltose oder Dextrin verursacht und der Inhalt des Pfortadersystems enthält demgemäfs während der Verdauung beträchtliche Mengen von Maltose oder Dextrin. Pavy hat nach Einführung von *Glucose* ins kreisende Blut *Maltose* nachweisen können. Die *Leber* enthält auch ein Ferment, das Glucose in Maltose verwandelt, auch die Umwandlung in Glycogen wurde beobachtet, sowie die Umwandlung eines Kohlehydrates in eine Verbindung, die aufserhalb der Kohlehydrate steht, und endlich die Umwandlung einer Verbindung, die nicht zu den Kohlehydraten gehört, in ein Kohlehydrat.

(1) JB. f. 1881, 1035. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 145.

W. Jaworski (1) hat Versuche über die relative Resorption der *Mittelsalze* im menschlischen *Magen* ausgeführt.

Tereg und Arnold (2) haben das *Verhalten der Calciumphosphate* im Organismus der *Fleischfresser* studirt. Die bezügliche Arbeit gestattet einen kurzen Auszug nicht und mufs daher im Originale nachgesehen werden.

G. Bodländer (3) hat Untersuchungen über die Ausscheidung aufgenommenen *Weingeistes* (4) *aus dem Körper* ausgeführt. Durch dieselben wird erwiesen, dafs keine nennenswerthe Menge Alkohol den menschlichen Körper unverbrannt verläfst, wenigstens soweit man von einer gesunden Person auf die Allgemeinheit zu schliefsen berechtigt ist. Auch Aldehyd und Essigsäure können nicht die ausgeschiedenen Endproducte sein, denn sie hätten bei der Untersuchung nicht entgehen können. Es bleibt daher nur die eine berechtigte Annahme, dafs unter gewöhnlichen Verhältnissen und bei nicht zu bedeutenden Quantitäten mindestens 95 Proc. des Alkohols im Organismus zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt werden. Damit ist der Werth des Alkohols als eines respiratorischen Nährmittels erwiesen. Für den gesunden, sonst genügend ernährten Menschen wird man den Alkohol immerhin als Genufsmittel betrachten, auf dem Gebiete der Therapie ist er oft das einzig mögliche und darum das beste Nährmittel.

In einem Aufsatze : Zur Kenntnifs der *aromatischen Substanzen des Thierkörpers* theilt E. Baumann (5) Versuche mit, die Er anstellte, um die Bildungsweise des *Indols* bei der Eiweifsfäulnifs zu erklären. In der Meinung, dafs die von Schulzen und Barbieri (6) aus Pflanzenkeimen abgeschiedene *Phenylamidopropionsäure* bei der Fäulnifs Indol liefern könne, brachte Er diese Säure mit Cloakenschlamm zusammen. Der gröfste Theil der Säure ging allmählich in *Phenylessigsäure* über, Indol wurde nicht gebildet, desgleichen fand Indolbildung

(1) Zeitschr. Biol. 19, 397. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. 32, 122. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. 32, 398. — (4) JB. f. 1877, 977. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 282. — (6) Siehe S. 1377.

nicht statt beim Erhitzen der Phenylamidopropionsäure mit Natronkalk. Die Phenylamidopropionsäure liefert demnach bei der Eiweifsfäulnifs das Indol nicht, dagegen mufs sie als die Muttersubstanz der Phenylessigsäure angesehen werden. Die *Phenylamidoëssigsäure* liefert bei der Fäulnifs mit Cloakenschlammm keine Phenylessigsäure. Ein grofser Theil des Aufsatzes beschäftigt sich mit der Antwort auf eine Reclamation von E. und H. Salkowski (1), betreffend die Würdigung Ihrer Verdienste um die Untersuchung der Fäulnifsproducte der *Eiweifs*körper. Darauf entgegnet E. Salkowski (2) und Baumann (3) kommt auch noch auf diese Angelegenheit zurück in einem Aufsatze, in welchem Er als Ergebnifs neuer Untersuchungen mittheilt, dafs bei der Fäulnifs des *Tyrosins* Homologe der Benzoësäure entweder gar nicht, oder nicht in nachweisbaren Mengen gebildet werden und dafs bei der Fütterung mit Tyrosin die Hippursäure im Harne der Versuchsthiere nicht vermehrt wird.

H. Weiske (4) hat beobachtet, dafs *Glutin*, wenn dasselbe möglichst vollständig von Mineralstoffen befreit ist, aus seinen Lösungen durch Gerbsäure nicht gefällt wird; setzt man einer solchen salzarmen Glutinlösung einige Tropfen einer Auflösung von Kochsalz oder Gyps zu, so erzeugt Gerbsäure sofort einen Niederschlag. Salzarme Glutinlösungen verhalten sich demnach gegen Fällungsmittel analog den salzarmen Eiweifs- und Glycogenlösungen, welche, wie Aronstein (5) und Külz (6) gefunden haben, auch nicht gefällt werden.

P. Tatarinoff (7) hat einerseits durch Einwirkung von Magensaft, anderseits durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Leim *Leimpepton* (8) dargestellt und der Elementaranalyse unterzogen. Er erhielt folgende Zahlen:

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 171. — (2) Daselbst 7, 450. — (3) Daselbst 7, 553. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 460. — (5) Pflüger's Arch. Physiol. 8, 75. — (6) JB. f. 1881, 1213. — (7) Compt. rend. 97, 713. — (8) JB. f. 1879, 880.

	I.	II.	III.	
C	50,00	49,58	50,05	Proc.
H	7,26	7,00	7,38	"
N	17,57	17,69	17,69	"

I. und II. waren mit Magensaft, III. mit verdünnter Salzsäure bereitet.

F. Hundeshagen (1) hat Versuche zur Synthese des *Lecithins* ausgeführt. Durch Einwirkung von Stearinsäure auf überschüssiges Glycerin bei 200 bis 220° wurde *Monostearin* erzeugt, welches durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge von Stearinsäure auf 150° bis 180° in *Distearin* übergeführt wurde; wahrscheinlich bilden sich zwei isomere Distearine, von denen nur das eine, *α-Distearin*, rein gewonnen werden konnte. Durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von α-Distearin und Phosphorpentoxyd auf 100° bis 110° entstand die *α-Distearylglycerinphosphorsäure*, von welcher Hundeshagen ein Natronsalz, ein Kalisalz, Kalksalz, Eisenoxydsalz, Eisenoxydulsalz, Kupfersalz, Bleisalz, Silbersalz, Quecksilberoxydulsalz und das neutrale Neurinsalz, sowie das durch Einwirkung von Distearin auf Phosphoroxychlorid dargestellte *Distearylglycerinphosphorsäurechlorid* untersuchte. Das saure *Neurinsalz* der Distearylglycerinphosphorsäure, durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung dieser Säure auf die erforderliche Menge von kohlensaurem Neurin erhalten, erwies sich nicht identisch mit dem Lecithin, sondern nur als ein *Isomeres* desselben. Während das Lecithin mit Platinchlorid direct eine Verbindung liefert, wurde dieses saure Salz durch Platinchlorid gespalten und es schied sich das Doppelsalz von salzsaurem Neurin mit Platinchlorid ab. Damit ist ein Beweis geliefert, daſs das Lecithin nicht eine salzartige Verbindung sein kann, wie Diaconow (2) annahm, es gewinnt aber die Annahme Strecker's (3) an Wahrscheinlichkeit, daſs im Lecithin das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phos-

(1) J. pr. Chem. [2] [illegible], 219. — (2) JB. f. 1868, 730. — (3) JB. f. 1868, 731.

phorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure copulirt ist. Versuche, das Neurin in diese ätherartige Verbindung zu bringen, blieben erfolglos. Ueber Neurinverbindungen werden von Hundeshagen folgende neue Beobachtungen mitgetheilt : Das *salzsaure Neurin*, das *kohlensaure Neurin*, sowie das freie *Neurin* sind dimorph; das *Jodid* des *salzsauren Neurins* wurde in Prismen und rhombischen Blättern erhalten, das *Jodid* des *jodwasserstoffs. Neurins* krystallisirte immer in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern. Das *salzs. Neurin-Platinchlorid* ist trimorph, es krystallisirt in orangefarbenen Prismen, in rothbraunen, rhombischen Tafeln und in regulär-octaëdrischen Krystallen. Bei der Darstellung dieser Platinverbindung aus Eidotter wurden noch kleine Mengen von zwei anderen Doppelsalzen gewonnen, von denen das eine ein Amin, das andere ein höheres Homologes des Neurins enthält. Hundeshagen beschreibt noch in einem Anhange einige Verbindungen, die Er bei seinen Versuchen erhielt : eine phosphor- und stearylhaltige, wie ihr Natronsalz in Wasser leicht lösliche Säure, das in Wasser unlösliche Natronsalz einer phosphor- und stearylhaltigen Säure, *Monostearylglycerin*, den *neutralen Phosphorsäureglycerinäther* und die daraus entstehenden zwei isomeren *Diäthylglycerinphosphorsäuren*.

G. Salomon (1) hat im normalen *menschlichen Harn* einen neuen Körper aus der Xanthingruppe aufgefunden, den Er *Paraxanthin* nennt. Dasselbe krystallisirt in farblosen Tafeln, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether. Salpetersaures Silber erzeugt sowohl in der salpetersauren, wie in der ammoniakalischen Lösung Niederschläge. Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge ergiebt bei Anwendung von Paraxanthin nur schwache Gelbfärbung, beim Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure und Behandeln des Abdampfrückstandes mit Ammoniakdämpfen entsteht eine rosenrothe Färbung. Das Paraxanthin wird durch Phosphorwolframsäure, essigs.

(1) Ber. 1883, 195.

Kupfer, sowie Bleiessig und Ammoniak gefällt. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{15}H_{17}N_9O_4$.

J. Mauthner (1) hat beobachtet, daſs *Leucin* aus Caseïn dargestellt sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung *rechtsdrehend* ist. Für eine Lösung in Salzsäure (1 ccm = 0,1043 g ClH) wurde bei einer Concentration von 6,4418 gefunden $(\alpha)_D = + 17,54^0$, für eine Lösung in Kalilauge (1 ccm 0,1033 g KHO) bei einer Concentration von 5,6371 $(\alpha)_D = + 6,65^0$. Die synthetisch nach Hüfner (2) aus Valeraldehyd und aus Bromcapronsäure erhaltenen Leucine wurden unwirksam gefunden, woraus hervorgeht, daſs wir, da die beiden letzteren unter einander verschieden sind, drei isomere *α-Amidocapronsäuren* kennen, wie auch die drei denselben entsprechenden Oxysäuren unter einander verschieden sind. — Bezüglich des Rotationsvermögens des *Cystins* (3) wird nachgetragen, daſs in einer mit 11,2 procent. Salzsäure hergestellten Lösung bei zwei Beobachtungen mit verschieden concentrirten Lösungen $(\alpha)_D = -205,8$ gefunden wurde. Vielleicht hängt die von Haas (4) beobachtete Linksdrehung des Harnes mit dem Vorkommen des Cystins oder eines Derivates desselben zusammen.

A. G. Pouchet (5) hat aus der *Lunge* und dem *Auswurf* von *Phtisikern* ein *Kohlehydrat* abgeschieden, welches krystallisirt, in Wasser leicht, in starkem Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen nicht löslich ist. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{12}H_{18}O_9 . H_2O$. Bei 120⁰ verliert die Substanz ein Mol. Wasser. Es wurden Bleiverbindungen und eine Zinkverbindung dargestellt, denen die Formeln : $C_{12}H_{14}Pb_2O_9$, $C_{12}H_{12}Pb_3O_9$, $C_{12}H_{12}Zn_3O_9 . 8 Zn(OH)_2$ zukommen. Die wässerigen Lösungen dieses Kohlehydrates zeigen folgendes Verhalten : An der Luft findet unter Oxydation rasch Braunfärbung statt, es entwickeln sich Schimmelpilze und die Flüssigkeit enthält dann Milchsäure und Buttersäure. Fehling'sche

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 222. — (2) JB. f. 1868, 706; f. 1870, 796. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1190. — (4) JB. f. 1876, 933. — (5) Compt. rend. **96**, 1506, 1602.

Lösung wird erst nach andauerndem Kochen nur schwach reducirt, rasch erfolgt die Reduction, wenn das Kohlehydrat vorher mit einer verdünnten Mineralsäure erhitzt worden war. Chlorwasser, sowie Gerbsäure fällen die wässerige Lösung nicht, Jodjodkalium erzeugt keine Färbung; ätzende Alkalien bräunen die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch. Quecksilbersalze erzeugen weiſse, in kochendem Wasser lösliche Niederschläge, salpetersaures Silber wird reducirt. Die Substanz, *isomer* mit *Glycogen*, ist doch durch ihr Verhalten von demselben wesentlich verschieden.

H. A. Landwehr (1) hat aus Mucin, Metalbumin, Chondrin und Gehirnmasse (Cerebrin?) ein neues Kohlehydrat abgeschieden, das Er *thierisches Gummi* nennt. Dasselbe ist eine weiſse, mehlartige Substanz, welche in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich ist, von Methylviolett roth, von Jod nicht gefärbt wird. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$. Das thierische Gummi nimmt in alkalischer Lösung Kupferoxyd auf, beim Kochen findet keine Reduction statt, sondern es fällt eine basische Kupferverbindung heraus. Es bildet mit Alkalien und alkalischen ErdenVerbindungen, es ist nicht gährungsfähig; bei der Fäulniſs liefert es Milchsäure, später Buttersäure und Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert es einen Kupferoxyd reducirenden Zucker, der noch nicht näher untersucht ist. Speichel, Diastase, Leber- und Pancreasferment verändern das thierische Gummi nicht. Salpetersäure liefert ein *Nitrat* von der Formel $C_{12}H_{18}(NO_2)O_{10}$. Silbernitrat wird durch thierisches Gummi langsam reducirt, beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. — Das von A. G. Pouchet (2) aus phtisischen Lungen dargestellte Kohlehydrat hält Landwehr für thierisches Gummi.

J. A. Wanklyn und W. Fox (3) haben gefunden, daſs in den *natürlichen Fetten Aether des Isoglycerins* oder der Homo-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 122. — (2) Siehe S. 1446. — (3) Chem. News 48, 49.

logen des Isoglycerins vorkommen. Das Isoglycerin hat die Structur $C(OH)_3-CH_2-CH_3$; es kann nicht frei dargestellt werden, weil es sich sofort zerlegt in $COOH-CH_2-CH_3 . H_2O$. Die Aether des Isoglycerins, sowie der Homologen desselben liefern bei der Verseifung kein Glycerin.

J. Munk (1) hat den directen Beweis dafür erbracht, dafs eine Synthese von neutralem *Fett aus Fettsäuren im Thierkörper* stattfindet. Ein mittelgrofser Hund, der durch 19tägigen Hunger unter Verlust von 32 Proc. seines Anfangsgewichtes fettarm geworden war, wurde 14 Tage lang mit magerem Fleisch und möglichst viel Fettsäuren aus Hammeltalg gefüttert; das Thier nahm von den letzteren 2850 g und 3200 g Fleisch auf und sein Körpergewicht stieg um 17 Proc. Das getödtete Thier zeigte reichlichen Fettpolster und Fettablagerung in den Eingeweiden; es konnten durch Abtrennen mit dem Messer und nachheriges Auslassen fast 1100 g Fett gewonnen werden, das sich durch sein Aussehen und seine chemische Zusammensetzung als Hammelfett erwies. Es ist von besonderem Interesse, dafs diese Fettsynthese in so grofsem Umfange vor sich gehen kann. Der Nachweis, dafs ein Hund nach Fütterung mit Fettsäuren des Hammeltags nur Hammeltalg und nicht Hundefett ansetzt, widerlegt den Einwand, dafs durch Aufnahme der Fettsäuren das aus dem Eiweifs abgespaltene Fett nur vor der weiteren Zersetzung geschützt werde und sich deshalb reichlicher absetze.

J. M. von Bemmelen (2) hat den *Eisengehalt der Leber* in einem Falle von *Leukämie* bestimmt. Die Leber enthielt 79,9 Proc. Wasser, 1,17 Proc. Asche mit 0,010 bis 0,012 Proc. Eisen und 18,9 Proc. organische Stoffe. Mit grofser Ausführlichkeit werden die Vorsichtsmafsregeln besprochen, welche bei der Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes von Organen einzuhalten sind.

H. E. Smith (3) hat den experimentellen Beweis erbracht, dafs die *Knochen Kreatin nicht* enthalten.

(1) Chem. Centr. 1883, 562. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 497; Rec. Trav. chim. 2, 195. — (3) Zeitschr. Biol. 19, 469.

P. Giacosa (1) hat den *Glaskörper* des menschlichen Auges untersucht und in demselben Mucin, ein *Globulin* und ein *Albumin* gefunden.

E. Salkowski (2) hat, um die *oxydirende Wirkung des Blutes* aufserhalb des Körpers zu prüfen, Blut mit oxydirbaren Substanzen gemengt, an der Luft zerstäubt und nachdem das zerstäubte Blut in einem geräumigen Gefäfse gesammelt worden war, untersucht. Hydrozimmtsäure wurde nicht, *Benzol* in sehr geringer Menge zu Phenol, dagegen wurde *Salicylaldehyd* in erheblicher Menge zu Salicylsäure oxydirt.

H. Meyer und Feitelberg (3) haben Studien über die *Alkalescenz des Blutes* angestellt und zwar im Anschlufs an die Untersuchungen über die Giftwirkungen des Eisens (4) und des Phosphors (5). Der bei der Einwirkung dieser Gifte beobachtete sehr geringe *Kohlensäure*gehalt des arteriellen Blutes wurde der herabgesetzten Alkalescenz des Blutes zugeschrieben, welche wahrscheinlich durch organische, aus dem Stoffwechsel resultirende Säuren, wie Milchsäure, verursacht sein kann. Das Blut gesunder kräftiger Hunde erwies sich frei von *Milchsäure*, waren die Thiere aber mit arsensaurem Natron vergiftet worden, so konnte dann aus dem Blute eine nennenswerthe Menge von Gährungsmilchsäure abgeschieden werden. Dieser Fund verspricht die Möglichkeit, auf dem Wege entsprechender Vergiftungen an Thieren die intermediären Stoffwechselproducte, insbesondere die stickstofffreien, die als Vorstufen von Kohlensäure und Wasser angesehen werden, aufzufinden und zu studiren. Die Milchsäure und die durch sie bedingte Alkalescenzabnahme des Blutes haben auch ein praktisches Interesse. Bei Vergiftungen und anderen Zuständen, in denen eine erhebliche Alkalescenzabnahme des Blutes stattfindet, läfst sich vielleicht durch Einführung von Alkalien eine günstige Wirkung erzielen. Die Alkalescenzabnahme des Blutes dürfte auch ein bequemes

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 171. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 115. — (3) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **17**, 304. — (4) JB. f. 1881, 1062. — (5) JB. f. 1881, 1061.

und scharfes Reagens abgeben für die Störung des Gleichgewichtes zwischen Spaltungen und Oxydationen der stickstofffreien Substanzen im Thierkörper unter der Voraussetzung, daſs im Allgemeinen die intermediären Säuren, wie Milchsäure, Glycuronsäure als Producte fermentativer Spaltung, die Kohlensäure als Product der Oxydation anzusehen sind. Ob Spaltung oder Oxydation oder beide zugleich im gegebenen Falle abnorm geändert ist, läſst sich von vornherein nicht sicher beurtheilen, das Fieber, die Phosphor- und Arsenvergiftung scheinen aber darauf hinzudeuten, daſs die gesteigerte Eiweiſszersetzung und dadurch bewirkte Vermehrung von stickstofffreiem Spaltungsmaterial dabei von entscheidender Bedeutung ist, während die Beeinträchtigung der Oxydationsvorgänge erst secundär in Betracht kommen dürfte. Um über diese wichtigen Fragen einige Aufschlüsse zu erhalten, wurden Versuche an Katzen mit Jod, jodsaurem Natron, Quecksilber, Alkohol, Chinin, Salicylsäure, salpetrigs. Natron, Toluylendiamin und oxals. Natron gemacht. Die Untersuchung der Gase des normalen Blutes und des Blutes der mit den genannten Substanzen behandelten Thiere ergab folgende Resultate :

Kohlensäuregehalt des Blutes in Volumprocenten bei 0° und 1 m Druck :

Normal	Jod	jods. Natron	Quecksilber	Alkohol	Chinin	salicyls. Natron	salpetrigs. Natron	Toluylendiamin	oxals. Natron
27,6	19,8	16,5	17,9	26,5	27,3	22,7	12,7	25,2	17,6
26,0	17,0	15,2	19,0	29,7		29,0	18,1	12,1	13,9
27,5		18,8		35,6					
28,8				29,6					

Aus diesen Ergebnissen scheint hervorzugehen, daſs unter günstigen Bedingungen für den *Eiweiſs*zerfall auch die Spaltungsproducte der Kohlehydrate in gröſserer Menge gebildet werden; es müſste denn die physiologische Oxydation behindert sein, wogegen aber die negativen Resultate mit den oxydationshemmenden Substanzen : Alkohol, Chinin, salicyls. Natron sprechen.

G. Hüfner und R. Külz (1) haben einen Beitrag zur

(1) J. pr. Chem. [2] 28, 256.

physikalischen Chemie des *Blutes* geliefert. Es wurde die quantitative Bestimmung der *Hämoglobin*mengen vorgenommen, welche beim Schütteln verdünnter Lösungen dieses Farbstoffes mit atmosphärischer Luft von wechselndem Kohlenoxydgehalt an letzteres Gas gebunden werden. Die Versuche ergaben zunächst, dafs sich auf spectrophotometrischem (1) Wege in atmosphärischer Luft noch eine Beimengung von 0,041 Proc. Kohlenoxyd nachweisen läfst und dafs mit ziemlicher Annäherung die Menge desselben bestimmt werden kann. Die Frage, wie sich eine gegebene Hämoglobinmenge auf Sauerstoff und Kohlenoxyd vertheilt, wenn letztere gleichzeitig in solchen Massen vorhanden sind, dafs der vorhandene Farbstoff nicht ausreicht, auch nur eines derselben vollständig in Beschlag zu nehmen, gehört zu jenen Aufgaben, an denen sich die Richtigkeit der von Guldberg und Waage (2) aufgestellten Theorie der chemischen Massenwirkung prüfen und erproben läfst. Die von dieser Theorie für den vorliegenden Fall geforderten (berechneten) Werthe stimmen mit den auf spectrophotometrischem Wege beobachteten in befriedigender Weise überein. Grehant (3) hatte durch Experimente an Hunden, deren Blut er auf seine Capacität für Sauerstoff untersuchte, nachdem die Thiere vorher Gasgemische von bekanntem Kohlenoxydgehalt geathmet hatten, Resultate erhalten, welche mit denen von Hüfner und Külz bisweilen merkwürdig nahe übereinstimmen.

Jac. G. Otto (4) hat das *Oxyhämoglobin* des *Pferdeblutes* untersucht. Dasselbe wird immer in zweierlei Krystallen erhalten, die nebeneinander auftreten und nicht leicht von einander zu trennen sind. Die Elementaranalyse des zuerst bei 0° im Vacuum neben Schwefelsäure, dann bei 115° im Wasserstoffstrome getrockneten Präparates ergab : 54,76 Proc. Kohlenstoff, 7,03 Proc. Wasserstoff, 17,28 Proc. Stickstoff, 0,67 Proc. Schwefel, 0,45 Proc. Eisen und 19,81 Proc. Sauerstoff. Diese Werthe

(1) JB. f. 1879, 147. — (2) JB. f. 1879, 22. — (3) Gazette médic. de Paris 1878, 529. — (4) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 240; Ber. 1883, 2688.

5u. mit denen, welche Hoppe-Seyler (1) nach einer Analyse von Kossel angiebt. Die spectrophotometrische Untersuchung wurde mit einem modificirten Hüfner'schen Spectrophotometer (2) vorgenommen und ergab im Mittel : $A_0 = 0{,}001910$; $A'_0 = 0{,}001413$. Für das Oxyhämoglobin aus Hundeblut wurlen mit demselben Apparate gefunden : $A_0 = 0{,}001881$; $A'_0 =$),001403. Die spectrophotometrischen Verhältnisse zeigen demnach eine so grofse Uebereinstimmung, dafs man auch hier dieselbe färbende Gruppe, wie in den übrigen untersuchten Hämoglobinen annehmen mufs. I rgehalt an Stickstoff ist wahrscheinlich dem im E kül enthaltenen Globulincomplex zuzuschreiben.

J. Marshall (3) hat Molekulargewicht des *Hämoglobins* aus *Hunde*blut bestim rch Verdrängung des Kohlenoxydes seiner Kohlenoxyd ung mittelst Stickoxyd. Es wurden zunächst die photc hen Constanten des Kohlenoxydhämoglobins bestimmt zu Apparat und Methode benutzt, deren sich von Noor) bediente. In 12 Versuchen wurden folgende Mittelwert gefunden : $Ac = 0{,}001314$, $A'c = 0{,}001150$ und $\frac{Ac}{A'c} = 1{,}142$. Aus einem gemessenen Volumen Kohlenoxydhämoglobinlösung von bestimmter Concentration wurde das Kohlenoxyd durch Stickoxyd ausgetrieben; aus dem erhaltenen Gasgemenge wurde durch Einwirkung von Sauerstoff und verdünnter Natronlauge das Stickoxyd entfernt und in dem zurückbleibenden Gase wurde das Kohlenoxyd durch Verbrennen mit Sauerstoff im Eudiometer bestimmt. 1 g Hämoglobin vermag nach dem mittleren Ergebnifs von 10 Versuchen 1,205 ccm Kohlenoxyd (von 0° und 1 m Druck) aufzunehmen. Aus diesen Resultaten rechnet Marshall das Molekulargewicht des Hämoglobins = 14127; Hüfner (5) hatte dasselbe = 14129 gefunden. Das Molekulargewicht des *Kohlenoxyd*-

(1) JB. f. 1878, 998. — (2) JB. f. 1877, 181, 1099. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 81. — (4) JB. f. 1880, 1097. — (5) JB. f. 1880, 1097.

hämoglobins ist danach 14157 und dessen empirische Formel : $C_{637}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{190}$.

R. Külz (1) hat das Molekulargewicht des *Schweinehämoglobins* bestimmt durch Verdrängen des Kohlenoxyds seiner Kohlenoxydverbindung mittelst Stickoxyd. Es wurde vorerst krystallisirtes Kohlenoxydhämoglobin aus Schweineblut dargestellt und dann wurden dessen optische Constanten nach dem von Marshall (2) angewendeten Verfahren bestimmt und dabei der Quotient $\frac{Ac}{A'c}$ = 1,13 gefunden. Marshall hatte für das Kohlenoxydhämoglobin des Hundes wesentlich höhere Werthe gefunden; durch eine Wiederholung von Marshall's Versuchen zeigt nun Külz, daſs die optischen Constanten des Kohlenoxydhämoglobins vom Hund und Schwein identisch sind. Aus den Verdrängungsversuchen ergiebt sich das Molekulargewicht des *Kohlenoxydhämoglobins* aus dem Schweineblut = 13559 und die zugehörige empirische Formel : $C_{610}H_{1005}N_{156}S_3FeO_{180}$, das Molekulargewicht des entsprechenden Hämoglobins wäre demgemäſs 13513 und die empirische Formel : $C_{609}H_{1005}N_{156}S_3FeO_{179}$.

G. Hüfner und R. Külz (3) haben die von Hüfner und Otto (4) begonnenen Untersuchungen über das *Methämoglobin* fortgesetzt und auf den Sauerstoffgehalt desselben ausgedehnt. Wird eine Lösung von Methämoglobin, welcher etwas Harnstoff zugesetzt ist, mit einem Ueberschusse von Stickoxyd geschüttelt, so entsteht Stickoxydhämoglobin. Gleich concentrirte Lösungen von Oxyhämoglobin und Methämoglobin wurden mit Harnstoff versetzt und mit Stickoxyd geschüttelt. Die abgeschiedenen Stickstoffmengen waren nahezu gleich und durch dieses Resultat wird sowohl die Annahme widerlegt, daſs das Methämoglobin mehr, wie diejenige, daſs es weniger austreibbaren Sauerstoff enthält, als das Oxyhämoglobin.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 384. — (2) Siehe S. 1452. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 366. — (4) JB. f. 1882, 1205.

Jac. G. Otto (1) hat fast gleichzeitig mit Hüfner und Külz (S. 1453) einen Beweis dafür erbracht, dafs das *Methämoglobin* eben so viel Sauerstoff enthält, als das *Oxyhämoglobin*. Bestimmte Mengen von Hunde-Methämoglobin wurden mit der Quecksilberpumpe langsam entgast, wobei das Oxyhämoglobin zum Theil in Methämoglobin verwandelt wird. Es wurde stets weniger locker gebundener Sauerstoff erhalten, als das verwendete Oxyhämoglobin liefern sollte; die Differenz entsprach genau der spectrophotometrisch bestimmten Menge des entstandenen Methämoglobins. Die photometrischen Constanten des Methämoglobins aus Hundeblut und Schweineblut wurden bestimmt. Bei der Fäulnifs wird das Methämoglobin quantitativ in Hämoglobin verwandelt; Zinkstaub, sowie Natriumamalgam bilden krystallinische, farblose Zersetzungsproducte.

E. Salkowski (2) giebt zur Unterscheidung des *Kohlenoxydblutes* von genuinem Blute folgendes Verhalten an: Passend verdünntes sauerstoffhaltiges Blut mit 1/2 bis 3/4 Vol. gesättigten Schwefelwasserstoffwassers gemengt, zeigt in wenigen Augenblicken Verfärbung, die Flüssigkeit wird schmutzig grün unter Bildung von Schwefelmethämoglobin. Führt man denselben Versuch mit Kohlenoxydblut aus, so verändert sich die rothe Farbe nicht merklich. In beiden Fällen entsteht allmählich ein flockiger Niederschlag, der aber den Farbenunterschied nicht undeutlich macht. Schmilzt man die Lösungen in Röhren ein, so bleibt der charakteristische Unterschied monatelang bestehen und ist besonders an dem beim Schütteln entstehenden Schaume deutlich zu erkennen; dies kann für forensische Zwecke von Werth sein.

Ph. Pfeuffer (3) hat ein Patent genommen auf ein Verfahren zur Herstellung eines *chemisch-physiologischen Eisenpräparates*. Dieses Präparat besitzt das Eisen in der im Blut vorkommenden Form, ist leicht resorbirbar und soll die Transfusion von Blut ersetzen. Defibrinirtes frisches Blut wird mit

(1) Ber. 1883, 2689; Pflüger's Arch. Physiol. 31, 245. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 114. — (3) Ber. 1883, 448.

der gleichen Menge 5 procent. Kochsalzlösung bei 5° 24 Stunden in Berührung gelassen, dann wird die Kochsalzserumalbuminlösung von den abgesetzten Blutkörperchen decantirt, diese werden mittelst Fliefspapier oder anderer geeigneter Unterlagen von der Kochsalzserumlösung möglichst befreit. Die Masse wird dann mit fein gemahlenem Rohrzucker oder Traubenzucker innig gemischt und bei 5° so weit getrocknet, dafs sie, noch eben plastisch, in Pillenform gebracht werden kann. Beim Trocknen wird kühle, aseptisch gemachte Luft aufgeblasen.

F. Lussana (1) hat die *Gallensecretion* nach Durchschneidung beider Nervi vagi untersucht und gefunden, dafs unter diesen Verhältnissen eine concentrirtere Galle, als in der Norm abgeschieden wird.

S. Lewuschew und S. Klikowitsch (2) haben umfassende Experimentaluntersuchungen über den Einflufs alkalischer Mittel auf die Zusammensetzung der *Galle* angestellt.

R. Maly und F. Emich (3) haben das Verhalten der *Gallensäuren* gegen *Eiweifs* und *Pepton* sowie deren *antiseptische Wirkungen* studirt. Lösungen von Pepton, sowie von *Propepton* werden auf Zusatz einer Taurocholsäurelösung trübe und es entsteht eine milchartige Fällung, die in Lösungen von Soda, Seife, glycochols., taurochols., sowie doppelt-kohlens. Natron, ferner in Blutserum löslich ist; der Niederschlag ist ungemein fein vertheilt, so dafs er durchs Filter geht, er besteht aus *Taurocholsäure.* Das Pepton und Propepton wird durch Taurocholsäure nicht gefällt, geht auch mit derselben keine Verbindung ein, dagegen wird die Taurocholsäure durch Pepton ebenso wie durch Kochsalz gefällt. *Glycocholsäure* fällt weder für sich, noch bei Gegenwart von Salzsäure das Pepton, ähnlich verhält sich das Propepton, nur scheidet dieses aus dem Glycocholate etwas freie Glycocholsäure ab. Eine Lösung von Hühnereiweifs, die durch Dialyse von den meisten Salzen befreit ist, wird durch Taurocholsäure gefällt; der flockige Nieder-

(1) Riv. chim. med. farm. **1**, 455. — (2) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **17**, 53. — (3) Monatsh. **4**, 89.

schlag löst sich auf Zusatz von Soda, doppelt-kohlens., sowie taurochols. Natron, Seifenlösung und Blutserum; er löst sich aber nicht in Alkohol und enthält sowohl Eiweifs als Taurocholsäure. Quantitative Bestimmungen ergaben, dafs die Taurocholsäure das *Eiweifs* quantitativ ausfällt und dafs diese Fällung viel vollständiger ist, als die übliche Abscheidung des Eiweifses durch Kochen; in den Filtraten ist nach der Ausfällung des Eiweifses durch Taurocholsäure keine Spur desselben durch die empfindlichsten Reagentien nachweisbar, die Taurocholsäure fällt also mindestens so vollständig das Eiweifs, als es Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure thun. Aus einer Mischung von Eiweifs und Pepton fällt Taurocholsäure nur das erstere, sie ist demnach ein Trennungsmittel für *Eiweifs* und *Pepton*. Glycocholsäure fällt Eiweifs nicht, die in einer Eiweifslösung abgeschiedenen Krystalle der Glycocholsäure halten indessen etwas Eiweifs fest. Versuche mit Menschengallensäuren ergaben, dafs Pepton, sowie Propepton durch dieselben nicht gefällt werden, während Eiweifs sogleich gefällt wird. Die Gallensäuren bewirken eine Sonderung der Peptone von den eigentlichen Eiweifskörpern, deren Zweck etwa folgender sein könnte : Die Peptone, die nicht mehr mit Eiweifsarten zusammen, sondern allein in Lösung sind, können leichter zur Aufsaugung oder Filtration gelangen und die durch die Aussaugung gewissermafsen abfiltrirten Verbindungen von Eiweifs mit Taurocholsäure verfallen allein den weiteren Verdauungsvorgängen. Dort, wo Galle hin kommt und die Reaction sauer bleibt, giebt es keinen löslichen Eiweifskörper. Untersuchungen über das Verhalten der Gallensäuren zu geformten und ungeformten Fermenten ergaben Folgendes : Bei Versuchen mit Fleischwasser und Pankreas wirkten *Glycocholsäure* und *Taurocholsäure* fäulnifswidrig, die erstere allerdings in geringerem Grade; die Alkoholgährung wird durch geringe Mengen von Taurocholsäure verzögert, durch gröfsere Mengen verhindert, durch Glycocholsäure beschleunigt; die Milchsäuregährung wird durch Glycocholsäure verzögert, durch Taurocholsäure verhindert. Die Pepsinwirkung wird durch Taurocholsäure verhindert,

durch Glycocholsäure nicht gestört; die Zuckerbildung aus *Stärke* durch Pankreasferment wird sowohl durch Glycocholsäure als durch Taurocholsäure verhindert, ebenso wird die Speichelwirkung beeinträchtigt. Die Wirkung des Emulsins wird durch Taurocholsäure verhindert, Glycocholsäure ist auf dieselbe ohne Einfluſs. — Menschengallensäuren ergaben dieselben Resultate, wie die eben genannten Gallensäuren aus Ochsengalle.

St. Capranica (1) giebt folgende Reactionen auf *Gallenfarbstoffe* an : Lösungen von *Bilirubin* und *Biliverdin* in Alkohol, Aether oder Chloroform werden bei successivem Zusatz von Bromwasser, Chlorsäure oder Jodsäure zuerst grün, dann blau, dann violett; später geht die Farbe in gelbroth über, endlich wird die Lösung miſsfarbig. Die blaue und violette Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Roth. Der Uebergang von Bilirubin in Biliverdin in neutraler Lösung erfolgt schon allein durch die Wirkung des Lichtes auch bei Abschluſs der Luft; hierdurch unterscheidet sich das Bilirubin vom *Hämatoïdin* der corpora lutea, dessen Lösung am Lichte nicht grün, sondern farblos wird. Ob das Hämatoïdin der apoplectischen Herde mit dem der corpora lutea identisch ist, ist noch zweifelhaft. Mit Schwefelwasserstoff giebt Bilirubin eine Verbindung, welche die genannten Reactionen nicht zeigt. Capranica hält es für unwahrscheinlich, daſs die Gallenpigmente vom Blutfarbstoff abstammen, trotz der zwischen beiden bestehenden Beziehungen. Das *Hydrobilirubin* wird durch Brom nicht grün, aber durch die angeführten Säuren violettroth. Ein scharfer Nachweis des Hydrobilirubins besteht darin, daſs eine ätherische Lösung desselben mit Jodsäurelösung geschüttelt die letztere prachtvoll violettroth färbt.

Ch. A. Mac Munn (2) hat Untersuchungen über die *Farbstoffe der sogenannten Galle der wirbellosen Thiere, der Wirbelthiere* und über einige seltene *Harnfarbstoffe* ausgeführt, welche Folgendes ergaben : In der Leber der wirbellosen Thiere

(1) Ber. 1883, 1105. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 35, 132, 370.

findet sich ein Farbstoff, welcher die Erscheinungen des *Chlorophylls* zeigt, für welchen der Name *Enterochlorophyll* vorgeschlagen wird; derselbe kommt am häufigsten bei den Mollusken, seltener bei den Arthropoden vor, bei den Würmern ist sein Vorkommen noch nicht erwiesen. Neben dem Enterochlorophyll findet sich bei den genannten Thieren bisweilen *Hämochromogen*. Es ist nicht unmöglich, dafs das Chlorophyll im Organismus dieser Thiere durch Synthese gebildet wird. Die Absorptionsspectra von *Bilirubin*, *Biliverdin*, *Bilifuscin*, *Bilihumin* und *Biliprasin* sind untersucht und beschrieben, ebenso die Absorptionsspectra der Galle verschiedener Thiere; in der Leber von *Salamandra maculata* ist *Urobilin* enthalten, während der Ueberwinterung ist die Galle der Reptilien frei von dieser Substanz; die Leber der Fische enthält *Tetronerythrin*. In einer grünen Hydroceleflüssigkeit wurde Biliverdin nachgewiesen; es wird angenommen, dafs sich dasselbe durch Oxydation unter Mitwirkung eines Fermentes aus Hämoglobin gebildet hat. Die Identität des *Sterocobilins* mit dem durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bilirubin erhaltenen *Hydrobilirubin* wird bestätigt, dagegen wird gezeigt, dafs das *Urobilin* der Fieberharne davon verschieden ist. Der Farbstoff der *Schafgalle* ist spectroskopisch untersucht worden, ferner ist nachgewiesen, dafs in dieser Galle Chlorophyll nicht enthalten ist. Endlich wurde das Verhalten einiger Harnfarbstoffe vor dem Spectralapparate untersucht und zwar das Verhalten des *Urobilins* der Fieberharne, des *Urohämatins*, des *Hämatoporphyrins*, des *Indicans*, des *Uroërythrins* und eines eigenthümlichen rothen Farbstoffes in blassen Harnen.

H. Thierfelder (1) hat einen Beitrag zur *Physiologie der Milchbildung* geliefert, welcher die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Milchzuckers und des Caseïns umfafst. Er formulirt folgende Sätze : 1) Während der Digestion der Milchdrüse bei Körpertemperatur entsteht durch einen Fermentationsprocefs ein reducirender Körper, wahrscheinlich Milchzucker.

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **32**, 619.

2) Die Muttersubstanz des Milchzuckers, das *Saccharogen*, ist in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich, wird durch Kochen nicht zerstört, ist nicht identisch mit Glycogen. 3) Das Milchzucker bildende *Ferment* geht nicht in die Milch, nicht in einen wässerigen Auszug der Milchdrüse über, es scheint an die Zelle gebunden zu sein. 4) Während der Digestion der Milchdrüse bei Körpertemperatur entsteht ein sich wie Caseïn verhaltender Körper, wahrscheinlich *Caseïn* selbst. Zusatz von Serumalbumin derselben Thierart vermehrt die Neubildung; also ist wahrscheinlich *Serumalbumin* der Stoff, aus dem in der Milchdrüse durch ein Ferment Caseïn gebildelt wird. 5) In der Milch findet sich keine Substanz, die in Caseïn umgewandelt werden kann, wohl aber das Ferment, das eine solche Umwandlung zu bewirken im Stande ist.

G. Recknagel (1) hat Folgendes über eine physikalische Eigenschaft der *Milch* festgestellt: 1) In der Milch beginnt 2 bis 3 Stunden nach dem Melken ein Verdichtungsprocefs, welcher sich, falls die Temperatur nahezu auf 15° erhalten wird, zwei Tage hindurch mit abnehmender Geschwindigkeit fortsetzt. 2) Die Stärke der vollen Verdichtung beträgt 0,8° bis 1,5° Quevenne. Sie ist um so gröfser, je gehaltreicher die Milch ist. 3) Die Verdichtung kann durch Abkühlen der Milch unter 15° beschleunigt werden. Man erhält sicher die volle Verdichtung und somit das normale spec. Gewicht der Milch, wenn man dieselbe 6 Stunden auf einer Temperatur von 5° oder darunter erhält. Wahrscheinlich genügt aber in den meisten Fällen eine geringere Zeit. 4) Milch, welche nach dem Melken auf etwa 15° abgekühlt und annähernd auf dieser Temperatur erhalten wird, erfährt in 12 Stunden eine Dichtigkeitszunahme von $^{1}/_{2}$° Quevenne. Durch Temperaturerhöhungen werden Bruchtheile der eingetretenen vollen Verdichtung der Milch mehr oder weniger nachhaltig aufgehoben und zwar durch Erwärmen von 15 bis 20° : 0,2° Quev., von 15 bis 25° : 0,4° Quev., von 15 bis 30° : 0,7 Quev. Von diesen spec. Verdünnungen

(1) Chem. Centr. 1883, 716; Rep. anal. Chem. 1883, 346.

verschwindet bei Abkühlung auf 15° rasch wieder, was mehr als 0,4° Quev. beträgt und auch dieser Rest in kürzerer Zeit, als zur ersten Verdichtung nöthig war. Diese physikalische Eigenschaft der Milch ist weder auf die Säurebildung zurückzuführen, noch auf die Annahme, daſs die in der Milch suspendirt befindlichen Bestandtheile nach und nach in Lösung gehen, sondern wird durch das Quellen des Caseïns in der Milch hervorgerufen, wie sich Recknagel durch Versuche überzeugen konnte.

Schmidt-Mülheim (1) hat Untersuchungen über *Milchsecretion* angestellt, deren Ergebnisse Er folgendermaſsen zusammenfaſst : A. In analytischer Hinsicht. Während die älteren Methoden der Milchanalyse, falls nicht ein Bestandtheil durch bloſse Differenzrechnung ermittelt war, stets Werthe lieferten, deren Summe um einige $^1/_{10}$ Proc. geringer lag, als der durch directe Trockensubstanzbestimmung gefundene Werth, erzielt man bei Anwendung des von Schmidt-Mülheim befolgten Verfahrens Resultate, die von dem im Wasserstoffstrome ermittelten Trockensubstanzgehalte nur um Bruchtheile eines $^1/_{10}$ Proc. differiren. — B. In physiologischer Hinsicht. Durch die bisherigen Versuche ist keineswegs der Beweis erbracht, daſs ein Theil der Milch erst während des Melkens gebildet wird und auch nicht der, daſs das Euter der Kuh gar nicht im Stande sei, in seinen Hohlräumen ein ganzes Gemelke zu bergen. Beim Strömen der fertigen Milch aus den Milchbläschen nach der Cisterne hin bleiben zahlreiche Fetttröpfchen an den Wandungen der Milchkanälchen haften und dieser Umstand trägt dazu bei, daſs die letzten Milchportionen reicher an Fett sind, als die ersten. Daneben aber findet im Euter der Kuh auch eine Aufrahmung statt, von welcher nachgewiesenermaſsen der Inhalt der Cysterne, möglicherweise aber auch der Inhalt der gröſseren Milchgänge betroffen wird. Abgesehen vom Fettgehalte, der also durch die genannten physikalischen Verhältnisse eine Verschiebung erleidet, zeigt die letzte Milch in ihrer Zusammensetzung keineswegs durchgreifende Verschiedenheiten von

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 602.

der ersten. Ganz besonders trifft das auch für die vom physiologischen Standpunkte aus wichtigsten Körper, für die Eiweifskörper zu. Wir sind deshalb anzunehmen berechtigt, dafs die ganze Masse der Milch gleichmäfsig und allmählich gebildet wird, nicht aber, dafs ein Haupttheil derselben einem unter den Händen des Melkers sich entwickelnden mächtigen Sectionsstrome sein Dasein verdankt. Auch bei dem vorzüglichsten Melken wird die Milch niemals vollständig gewonnen, sondern es bleibt ein Theil der Strippmilch in Folge des Adhärirens ihrer zahllosen Fetttröpfchen in den Milchkanälchen zurück. Diese Milch wird nach geschehenem Melken durch den Druck des nachrückenden neugebildeten Secretes in die Cysterne geschwemmt und kann aus dieser ca. eine Stunde nach dem Melken ziemlich rein gewonnen werden, worauf alsbald eine Milch von normaler Zusammensetzung erscheint.

Derselbe (1) hat ferner eine Untersuchung der *Milch auf stickstoffhaltige Körper* vorgenommen. Er fand in frischer Molke einen mittleren *Harnstoff*gehalt von 0,0091 Proc. Lefort (2) hatte 0,0073 Proc. Harnstoff in der Milch gefunden. Ferner wies Schmidt-Mülheim übereinstimmend mit Bouchardat und Quevenne (3) *Lecithin* in der Milch und in der Butter nach und bestimmte dasselbe auch quantitativ; danach enthält Molke 0,0038 Proc. und Butter 0,153 Proc. Lecithin. Aufserdem wurde, nachdem aus frischer Milch mittelst Kochsalz und Essigsäure Caseïn und Albumin gefällt war, durch Phosphorwolframsäure ein Niederschlag abgeschieden, der höchst wahrscheinlich *Hypoxanthin* enthielt.

Derselbe (4) hat sodann das *Vorkommen von Cholesterin in der Kuhmilch* nachgewiesen.

Derselbe (5) hat endlich vergleichende Untersuchungen über die *Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch* ausgeführt, welche folgende Ergebnisse lieferten : Das Haidlen'sche

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 379. — (2) JB. f. 1866, 747. — (3) JB. f. 1853, 604. — (4) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 384. — (5) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 1.

Verfahren verdient seiner Einfachheit und seiner hinreichend genauen Resultate wegen allgemeinsten Eingang in die Praxis, wenngleich seine Werthe regelmäfsig um ein Geringes (0,05 bis 0,1 Proc.) höher liegen, als die beim Wasserstoffstromverfahren erhaltenen. Die von Gerber und Radenhausen (1) gegen das Haidlen'sche Verfahren erhobenen Beschuldigungen sind ungerechtfertigt. Irgend ein Vorzug des von Gerber und Radenhausen vorgeschlagenen Verfahrens vor dem Haidlen'schen ist durchaus nicht nachzuweisen; vielmehr ist die Methode der Genannten weit umständlicher und liefert dabei keineswegs exactere Ergebnisse, als die Haidlen'sche.

Zu diesen Arbeiten von Schmidt-Mülheim macht M. Schmöger (2) einige Bemerkungen, auf welche Schmidt-Mülheim (3) in einem offenen Briefe antwortet.

H. Struve (4) hat Studien über *Milch* veröffentlicht. Seine Analysen ergaben folgende Resultate :

	Frauenmilch	Kuhmilch		
		Milch	Magermilch	Rahm
Butter . . .	2,76	3,52	0,65	2,87
Caseïn, unlöslich .	0,46	2,55	2,14	0,40
Caseïn, löslich .	0,14	0,07	0,08	
Albumin . . .	0,94	0,38	0,32	0,06
Pepton . . .	0,41	0,32	0,30	0,02
Zucker . . .	3,68	3,81	3,69	0,12
Salze . . .	0,21	0,75	74,82	14,53
Wasser . . .	91,40	88,60		
	100,00	100,00	82,00	18,00.

Aus diesen Analysen und anderen Beobachtungen werden folgende Schlüsse gezogen : 1) *Frauenmilch* und *Kuhmilch* enthalten die gleichen Eiweifssubstanzen. 2) Frauenmilch enthält weniger Eiweifssubstanzen, als Kuhmilch und insonderheit weniger

(1) JB. f. 1881, 1049. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. 31, 385. — (3) Daselbst 32, 625. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 28, 351; J. pr. Chem. [2] 27, 249.

Caseïn. 3) Alle in der Milch in Lösung enthaltenen Eiweifssubstanzen können durch Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser vom ungelösten *Caseïn* und von der Butter getrennt werden. 4) Ein Theil des ungelösten Caseïns bildet die Hüllen der Milchkügelchen und scheidet sich im Rahm aus, der andere Theil bleibt in der Magermilch. 5) Nach den obigen analytischen Resultaten der Analyse der Kuhmilch ist nur $^1/_5$ des Caseïngehaltes für die Hüllen zu rechnen. 6) In der Frauenmilch ist auch nur ein bestimmter Theil des ungelösten Caseïns für die Hüllen zu veranschlagen. 7) Die Milchkügelchen blähen sich beim Schütteln mit Aether auf. 8) Die Verdaulichkeit einer jeden Milch steht im umgekehrten Verhältnifs zu dem Quantum Caseïn, das nicht zur Bildung der Hüllen gehört und sich in der Magermilch ausscheidet. 9) Aus 8) folgt, dafs der Vorschlag Biedert's (1), zur künstlichen Ernährung von Kindern im ersten Säuglingsalter nur Rahm der Kuhmilch zu verwenden, durchaus richtig ist. 10) Das Caseïn der Frauenmilch ebenso wie das der Kuhmilch zeigen immer eine saure Reaction. 11) In der Frauenmilch findet sich nur eine kleine Quantität Butter im freien Zustande. Durch Ueberschufs von Alkohol entsteht in der Milch eine starke Fällung, nach einigen Tagen hat sich der Niederschlag gut abgeschieden und es ist Milchzucker auskrystallisirt. Wird dieser Niederschlag zuerst mit Alkohol gewaschen, dann mit Aether geschüttelt, so giebt er an den letzteren langsam das Fett ab, welches noch in den Hüllen eingeschlossen ist. Die entfettete Substanz liefert beim Trocknen an der Luft ein weifses lockeres Pulver, welches aus den Eiweifskörpern der Milch, Milchzucker und anorganischen Salzen besteht und alkalisch reagirt; wird dieselbe unter Anwendung von Thierblase und Chloroformwasser der Dialyse unterworfen, so gehen in die Aufsenflüssigkeit Zucker, anorganische Salze, Pepton und etwas Albumin, der Rückstand in der Blase besteht aus Caseïn und Albumin und reagirt alkalisch. Der durch Al-

(1) Ph. Biedert, die Kinderernährung im Säuglingsalter. Stuttgart, 1880.

kohol erzeugte Milchniederschlag liefert beim Verbrennen eine weifse, aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche. Wird Milch nach dem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure und Kohlensäure gefällt, so besteht der Niederschlag nur aus Caseïn und Fett; extrahirt man das Fett mit Aether, so bleibt reines Caseïn zurück, das sauer reagirt und beim Verbrennen eine schwer verbrennliche Kohle zurückläfst, die von Phosphorsäure mit Spuren von Kalk durchtränkt ist. Biedert, der Frauenmilch immer mit Alkohol fällte, erhielt immer ein alkalisch reagirendes Caseïn, dasselbe war aber nicht rein. Durch diese Versuche hält Struve auch die Ansicht von Radenhausen (1), dafs die *Frauenmilch* kein Caseïn enthalte, für widerlegt. — Ueber das Verhalten der Milch gegen Aether hat Struve schon 1878 der kaiserl. medic. Gesellschaft in Tiflis berichtet: Kuhmilch mit Aether geschüttelt liefert bald eine Gallerte, welche durch das Aufblähen der Hüllen der Milchkügelchen entsteht, ohne dafs diese platzen und Butter frei wird. Je geringer der Fettgehalt der Milch, desto schwächer die Gallertbildung, desto rascher sammelt sich die Magermilch unter der Gallerte und oberhalb der Aether, der nur Spuren von Fett enthält. Frauenmilch mit Aether geschüttelt liefert nach ruhigem Stehen drei Schichten, unten eine schwach opalisirende wässerige Flüssigkeit, dann eine Gallertschicht und darüber Aether, der nur wenig Fett gelöst enthält; je höher der Fettgehalt der Milch, desto gröfser die Gallertschicht und wenn die Milch frisch zur Untersuchung gelangte, gewährt die Höhe dieser Schicht einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte der Milch. Die Frauenmilch enthält mehr alkalisch reagirende Verbindungen und deshalb stellt sich in ihr langsamer der Säuerungsprocefs ein, als in der Kuhmilch. Je länger Frauenmilch aufserhalb des Organismus sich selbst überlassen bleibt, desto mehr werden durch die alkalischen Verbindungen die ungelösten Eiweifskörper, darunter auch die Hüllen der Milchkügelchen gelöst, es wird ein Theil der Butter dadurch frei und geht beim

(1) JB. f. 1881, 1049.

ütteln mit Aether in diesen über. Wird die Gallerte er-
mt, so destillirt bei etwa 40° der freie Aether vollständig
r und Gallerte nebst etwas freier Butter bleiben zurück,
gert man die Temperatur, so stellt sich bei ungefähr 60° ein
äusch ein und es destillirt wieder etwas Aether über; läfst
erkalten, so findet man eine wiederhergestellte Milch mit
eränderten Milchkügelchen, von denen allerdings ein Theil
n Erwärmen zerplatzt ist. Von dem Vorhandensein der
len an den durch Aether aufgequollenen Milchkörperchen
rzeugt man sich am besten, wenn man eine Probe der Gal-
e auf dem Objectträger mit Eosinlösung und einem Tropfen
cerin versetzt und dann nach dem Auflegen des Deckgläs-
ns unter dem Mikroskope betrachtet; man sieht dann Milch-
perchen, Butterkügelchen und zarte, zusammengefaltete, roth
irbte Hüllen. Durch Molybdänsalpetersäure werden die
len verdickt und daher deutlich sichtbar gemacht. — Struve
ht noch Angaben über die *Analyse* der *Milch*, die Er im
sentlichen nach Hoppe-Seyler ausführte (1).

A. Baginsky (2) hat Bestimmungen der *Phosphorsäure-
indungen in der Milch* ausgeführt. Er weist darauf hin,
die Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in der Milch-
ne zur Beurtheilung der Milch nicht ausreicht, weil in der-
en von Phosphorsäureverbindungen 1) Phosphate, 2) Lecithin,
Nucleïn vorkommen, das letztere aber fast ganz unausgenützt
bt, indem es weder durch den Magensaft noch im Darme
ändert wird. Es sollte durch die Bestimmung der Phos-
rsäureverbindungen ermittelt werden, ob die Milch durch
gebräuchlichen Conservirungsmethoden, welche im Wesent-
en auf Erhitzen bis zu 120° und auf Wasserentziehung nach
vendung hoher Temperatur beruhen, in Bezug auf diese
bin dungen verändert wurde, denn man konnte daran denken,
Nucleïn und Lecithin dabei gespalten werden. Es wurde
erseits in dem aus der verdünnten Milch durch Essigsäure
eschied enen Caseïnniederschlage, andererseits im Filtrate die

(1) JB. f. 1859, 627; f. 1863, 715; f. 1877, 1088; siehe auch Dessen Handb. d.
siol.-chem. u. s. w. Analyse 1875, 434. — (2) Zeitschr. physiol. Chem

Phosphorsäure quantitativ bestimmt. Das Verhältnifs von P_2O_5 im Caseïnniederschlag und im Filtrate wurde für rohe Milch zwischen 1 : 3,35 und 1 : 3,29 gefunden, ferner für rohe Milch 1 : 3,05 und für dieselbe Milch nach dem Conserviren 1 : 3,76. Ob der gröfsere Phosphorsäuregehalt des Filtrates der conservirten Milch von gespaltenem Lecithin oder Nucleïn herrührt, läfst sich nicht entscheiden. In der Frauenmilch wurde das oben angeführte Verhältnifs 1 : 2,3 gefunden.

A. Béchamp (1) hat aus der *Frauenmilch* eine *Zymase* abgeschieden, die Er *Galactozymase* nennt; dieselbe wirkt auf Stärkekleister energisch verflüssigend und sacharificirend.

J. Reiset (2) theilte Beobachtungen über die sogenannte *blaue Milch* mit, deren Farbe durch blau gefärbte Pilze verursacht ist, die sich in derselben entwickeln; diese blaue Milch zeigte saure Reaction, aber bei näherer Untersuchung sehr zahlreicher frischer Milchproben von verschiedenen Kühen ergab sich, dafs normale Milch blaues Lackmuspapier entschieden röthet und empfindliches rothes Lackmuspapier blau färbt; das erstere Papier bleibt auch nach dem Eintrocknen roth, während die blafsblaue Färbung des letzteren beim Eintrocknen nicht bestehen bleibt. Die mikroskopische Untersuchung ergab das Vorhandensein von Bakterien und von Fettsäurekrystallen. Es gelang nicht, durch Aussäen der blauen Schicht eine Cultur von blau gefärbten Pilzen zu erzielen, auch die Natur des blauen Farbstoffes konnte nicht ermittelt werden. Um das Blauwerden der Milch zu verhüten, empfiehlt Reiset, der frisch gemolkenen Milch eine geringe Menge von Essigsäure zuzusetzen und die Aufrahmungsgefäfse sorgfältig mit siedendem Wasser zu reinigen.

M. Abeles (3) hat Versuche über die *Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere* angestellt, deren Ergebnisse Er in folgender Weise zusammenfafst : 1) Die überlebende durchblutete Niere vermag ein harnähnliches Secret zu liefern,

(1) Compt. rend. **96**, 1508. — (2) Compt. rend. **96**, 682, 745. — (3) Monatsh. Chem. **4**, 325.

in welchem krystalloïde Substanzen sich in relativ gröfserer Menge finden, als im durchgeleiteten Blute. 2) Eine der wesentlichen Bedingungen für die Secretion ist die Anwesenheit einer solchen Substanz im Blute, welche die Secretionszellen der Niere zu ihrer specifischen Thätigkeit anregt.

E. Salkowski (1) hat weitere Beiträge (2) zur Kenntnifs der *Harnstoffbildung* geliefert; diesmal behandelt Er das *Verhalten* der *Amidobenzoësäure* im *Thierkörper* und fafst die Ergebnisse Seiner Versuche folgendermafsen zusammen : 1) Die Amidobenzoësäure geht im Organismus des Menschen, Hundes und Kaninchens zum Theil in *Uramidobenzoësäure* über. 2) Der in Uramidobenzoësäure übergehende Antheil der Amidobenzoësäure ist wechselnd, er beträgt im günstigsten Falle etwa 20 Proc., in der Regel weniger. 3) Der Rest wird theils unverändert, theils als *Amidohippursäure* ausgeschieden, anderweitige Umsetzungen sind nicht nachweisbar. 4) Die Amidobenzoësäure bildet keine schwefelhaltigen Verbindungen im Organismus, verändert auch die Menge der Aetherschwefelsäuren nicht. 5) Die *Uramidohippursäure* entsteht nicht in den Nieren. 6) Die Bildung des Harnstoffes wird von der Bildung von Uramidosäure im Körper nicht berührt, sie verläuft vielmehr ungestört nebenher, die Uramidobenzoësäure bildet sich nicht auf Kosten des Harnstoffes. 7) Die Amidobenzoësäure verursacht ähnlich der Benzoësäure eine, wiewohl geringere Steigerung des Eiweifszerfalles.

A. B. Garrod (3) hat in einem Aufsatze die Resultate von Untersuchungen über *Harnsäurebildung im Thierkörper* mitgetheilt. Es werden zuerst behandelt : die Löslichkeit der Harnsäure und ihrer wichtigsten Salze, die Einwirkung von harns. Natrium und Ammonium auf Chloride und Phosphate, die Zusammensetzung der *Harne* niederer Thiere, die physikalische und mikroskopische Beschaffenheit der halbfesten Harne

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 93. — (2) JB. f. 1880, 1111. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 63.

von Vögeln und Reptilien und der Harnsäuregehalt des Blutes vom Menschen, von Säugethieren, Vögeln und Reptilien. Das Verhältnifs zwischen Harnsäure und Gesammtstickstoffausscheidung variirt bei den verschiedenen Thierklassen bedeutend. Bei den Vögeln, Reptilien und vielen wirbellosen Thieren ist die Harnsäureausscheidung im Verhältnifs zu deren Körpergewicht sehr grofs. Ein Vogel scheidet im Mittel während eines Tages tausendmal so viel Harnsäure aus, als ein Mensch (bezogen auf gleiche Körpergewichte). Harnsäure, welche entweder per os oder intravenös einverleibt wird, kann nicht aus dem Blute durch die Nieren ausgeschieden werden. In dem Harne der jungen pflanzenfressenden Säugethiere ist Harnsäure enthalten, während sie in dem der erwachsenen gewöhnlich fehlt. In den Nieren kommt die Harnsäure als Ammonsalz vor, im Blute, sowie in den Geweben als Natronsalz. In der Milz, in der Leber und in anderen Organen bildet die Harnsäure einen normalen Bestandtheil selbst bei solchen Thieren, deren Harn gewöhnlich frei von Harnsäure ist. Nach den Ergebnissen Seiner Untersuchungen hält Garrod es für wahrscheinlich, dafs die *Harnsäure* nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, in den verschiedenen Organen gebildet wird, von diesen ins Blut gelangt und aus diesem durch die Nieren abgeschieden wird, dafs dieselbe vielmehr in den Nieren selbst durch die Thätigkeit besonderer Zellen gebildet wird; in diesen Zellen existirt sie wahrscheinlich gebunden an eine organische Base, oder als eine complicirte organische Verbindung, die leicht in Harnsäure und Ammoniak zerfällt; meist wird die Harnsäure als Ammonsalz ausgeschieden, sie kann aber auch durch doppelte Umsetzung in ein Natronsalz übergehen. Wahrscheinlich wird stets eine Spur Harnsäure aus den Nierenzellen vom Blute aufgenommen; unter abnormen Verhältnissen kann sich diese Aufnahme bedeutend steigern und es kann dann zur Ablagerung harnsaurer Salze in den Geweben kommen. *Hippursäure* und benzoës. Salze wirken zersetzend auf die Harnsäure, Zucker, Glycerin und manche andere Substanzen dagegen nicht.

C. Schotten (1) kann sich der Ansicht von E. Salkowski und H. Salkowski (2) über die *Quelle der Hippursäure* nicht anschliefsen. Er stellt vielmehr Folgendes als wahrscheinlich hin. Die *α-Amidophenylpropionsäure*, ein Spaltungsproduct des Eiweifses, wie das Tyrosin, wird gleich diesem im normalen Verdauungsprocefs fast vollständig verbrannt, ein kleiner Theil wird aber durch Fäulnifsfermente innerhalb des Darmes in *Phenylpropionsäure* verwandelt; diese wird resorbirt, in den Geweben zu Benzoësäure oxydirt und tritt im Harn als Hippursäure aus. Ob der gröfsere Reichthum des Harns der Herbivoren an Hippursäure auf der Verschiedenheit der Eiweifskörper der Nahrung, oder der gröfseren Intensität der im Darm der Pflanzenfresser verlaufenden Fäulnifsprocesse beruht, läfst sich erst entscheiden, wenn die quantitativen Verhältnisse der bei der Spaltung der Eiweifskörper entstehenden Amidosäuren genau studirt sein werden. Auch die Frage ist noch nicht erledigt, ob bei normaler Darmfäulnifs oder bei Krankheiten Phenylessigsäure aus Amidophenylpropionsäure entstehen kann. Durch Versuche wurde ermittelt, dafs die *Amidophenylessigsäure* im Organismus zum gröfsten Theile in *Mandelsäure* verwandelt wird; ferner wurde nachgewiesen, dafs die Angabe von Schultzen und Gräbe (3), die Mandelsäure werde im thierischen Organismus in Hippursäure verwandelt, unrichtig ist.

A. van de Velde und B. J. Stokvis (4) haben experimentelle Beiträge zur Frage der *Hippursäurezerlegung* (5) *im lebenden Organismus* geliefert. Vorerst wurde eine Prüfung der Methode von Jaarsveld und Stokvis (6) zur Bestimmung von Benzoësäure und Hippursäure nebeneinander vorgenommen, welche die vollkommene Brauchbarkeit dieser Methode erwies. Aus den Ergebnissen der Versuche an Hunden, Kaninchen und Menschen werden folgende Schlüsse gezogen. 1) Die Existenz eines Spaltungsprocesses im lebenden Organis-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **8**, 60. — (2) JB. f. 1879, 978. — (3) Ann. Chem. Pharm. **142**, 349. — (4) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 189. — (5) JB. f. 1881, 1035. — (6) JB. f. 1879, 980.

mus, wodurch die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt werden sollte, ist bis jetzt noch nicht genügend bewiesen. 2) Die widersprechenden Resultate anderer Untersucher (1) können vollständig erklärt werden aus der Leichtigkeit, mit welcher die Hippursäure aufserhalb des Organismus in thierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich bei alkalischer Reaction und grofsem Eiweifsgehalt zerlegt wird.

L. Hugounenq (2) hat Untersuchungen über die *Harnstoffbildung* unter physiologischen Bedingungen ausgeführt und ist durch dieselben zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Im normalen Körperzustande und unter dem Einflufs einer gleichmäfsigen, normalen Ernährung ändert sich der sogenannte Harnstoffcoëfficient (Verhältnifs zwischen dem in 24 Stunden mit der Nahrung eingeführten und dem in derselben Zeit als Harnstoff ausgeschiedenen Stickstoff). 2) Es ist leicht, die Aenderung dieses Coëfficienten durch eine Curve oder durch eine Formel auszudrücken, in welcher sich ein Ausdruck ändern kann von einem Individuum zum andern. 3) Diese Formel zeigt an, dafs im Zustande physiologischer Inanition nie unter 5 g Stickstoff als Harnstoff ausgeschieden wird. 4) Diese kleinste Ziffer kann man als Coëfficienten der Selbstverbrennung bezeichnen; er drückt die Menge des Harnstickstoffes aus, welche lediglich von der Verbrennung der organischen Gewebe herrührt.

Ueber die Ausscheidung des *Harnstoffes* und der *anorganischen Salze* mit dem Harn unter dem Einflusse künstlich erhöhter Temperatur liegen Untersuchungen von C. F. A. Koch (3) vor.

S. Fubini und Santangelo la Seta (4) haben an einem gesunden jungen Manne den *Einflufs des citronensauren Eisens auf die Harnstoffausscheidung* untersucht und gefunden, dafs eine Steigerung derselben durch dieses Arzneimittel verursacht wird.

S. Fubini und F. Spallitta (5) haben an einem ge-

(1) JB. f. 1881, 1035. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 1097. — (3) Zeitschr. Biol. **19**, 447. — (4) Riv. chim. med. farm. **1**, 386. — (5) Riv. chim. med. farm. **1**, 379.

sunden jungen Manne den *Einfluſs des Jodoforms* auf die *Harnstoffausscheidung* untersucht. Bei der täglichen Dosis von 0,1 g Jodoform fand keine nennenswerthe Aenderung gegenüber der Norm statt, eine tägliche Dosis von 0,2 g brachte dagegen eine Steigerung der Harnstoffausscheidung hervor.

J. Schiffer (1) hat weitere Beiträge (2) zum *Verhalten des Sarkosins im thierischen Organismus* geliefert. Zunächst ergaben Fütterungsversuche mit Benzoësäure und Sarkosin, sowohl am Hunde, als am Kaninchen angestellt, daſs diese beiden Verbindungen im Organismus gewöhnliche Hippursäure bilden und nicht etwa eine Sarkosinhippursäure. Fütterungsversuche mit Sarkosin am Kaninchen angestellt bestätigten die frühere Angabe (3), daſs der gröſste Theil des Sarkosins den Körper unverändert passirt, ein geringerer in Methylhydantoïn und ein minimaler in Methylharnstoff übergeht und sprechen zugleich gegen E. Salkowski's (4) Resultate, nach denen ein ansehnlicher Theil des verfütterten Sarkosins in Harnstoff übergehen soll.

E. Salkowski und H. Salkowski (5) haben das Verhalten der aus dem *Eiweiſs* durch *Fäulniſs* entstehenden *aromatischen Säuren im Thierkörper* untersucht; als Versuchsthiere wurden Hunde und Kaninchen verwendet. Die *Phenylessigsäure* geht, wenn sie als Salz in der Menge von 2 bis 3 g Hunden einverleibt wird, eine Verbindung mit *Glycocoll* ein, welche im Harn erscheint; dieselbe ist nach der Formel $C_{10}H_{11}NO_3$ zusammengesetzt und wird *Phenacetursäure* genannt. Bei Versuchen an Kaninchen wird auſser der Phenacetursäure ein Theil der Phenylessigsäure unverändert ausgeschieden. Hippursäure, Oxyphenylessigsäure und Phenol entstehen aus der Phenylessigsäure im Organismus *nicht*. Die *Phenylpropionsäure* geht im Organismus des Hundes sowie des Kaninchens in Hippursäure über. Da die Phenylpropionsäure frühzeitig unter den Producten der Pankreasfäulniſs auftritt, so ist sie beim Fleischfresser und auch

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 479. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1037. — (3) JB. f. 1881, 1037. — (4) JB. f. 1875, 877, 878. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 161.

beim nschen als die Quelle der Hippursäure des Harnes anzusehen; auch für die Pflanzenfresser, welche hippursäurereichen Harn entleeren, kommt diese Quelle der Hippursäure wesentlich in Betracht. Die *p-Oxyphenylessigsäure* wird im Organismus des Hundes zum Theil in *Oxyphenacetursäure* umgewandelt, zum Theil unverändert ausgeschieden, beim Versuche am Kaninchen wurde die Säure ganz unverändert ausgeschieden. Die *Oxyphenylpropionsäure* wird im Organismus des Hundes sowie des Kaninchens zu *p-Oxybenzoësäure* oxydirt. Diese Resultate stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, welche Schotten (1) bei seinen Versuchen am Menschen erhalten hat.

G. Hoppe-Seyler (2) hat das *physiologische Verhalten der o-Mononitrophenylpropiolsäure* untersucht. Wenn Kaninchen das Natriumsalz eingegeben wird, so erscheint bald im *Harne Indoxylschwefelsäure*, ein Theil scheint in eine gepaarte Glycuronsäure überzugehen. Die Kaninchen vertragen die Orthonitrophenylpropiolsäure in mäfsigen Dosen ganz gut, Hunde dagegen werden nach Einnahme derselben bald krank, sie hören auf zu fressen, in ihrem Harne erscheint Eiweifs, Zucker, selbst Blut. Diese Verschiedenheit der Wirkung scheint zum Theil durch die verschiedene Nahrung bewirkt zu sein. Die Orthonitrophenylpropiolsäure gehört demnach zu den wenigen Substanzen, welche, in den Organismus eingeführt, *Glycosurie* mit *Polyurie* hervorrufen. Ausführlich sind die Versuche, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, später (3) veröffentlicht worden in einem Aufsatze : „Zur Kenntnifs der *Indigo* bildenden Substanzen im Harn und des *künstlichen Diabetes mellitus.*“ Bei der Fortsetzung Seiner Untersuchungen hat G. Hoppe-Seyler (4) aus normalem *Hundeharn* beträchtliche Mengen von indoxylschwefels. und phenolschwefels. Kalium erhalten. Wird indoxylschwefels. Kalium einem Thiere subcutan beigebracht, so geht es fast unverändert in den Harn über. Orthonitrozimmtsäure, Ortho-

(1) JB. f. 1882, 1214. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 178. — (3) Daselbst 7, 403. — (4) Daselbst 8, 79.

amidozimmtsäure, sowie Orthonitrobenzaldehyd gehen im Organismus des Hundes nicht in indigobildende Substanz über.

F. Coppola (1) hat das Verhalten der drei isomeren *Fluorbenzoësäuren* (2) *im thierischen Organismus* untersucht und gefunden, daſs dieselben, wenn sie dem Organismus einverleibt werden, durch den Harn in Form der entsprechenden *Fluorhippursäuren* den Körper verlassen. Diese Fluorhippursäuren, sowie einige Salze derselben wurden untersucht.

P. Giacosa (3) hat das Verhalten der *Nitrile im Organismus* studirt. Wird *Benzonitril* einem Hunde eingegeben, so erfolgt bald Vermehrung der Aetherschwefelsäuren im Harn; es scheint, daſs ein Theil des Benzonitrils oxydirt wird und daſs das Oxydationsproduct, gepaart mit Schwefelsäure, ausgeschieden wird; ein Theil des Benzonitrils erscheint unverändert in der exspirirten Luft, im Harn und in den Fäces. Das *Phenylacetonitril* wirkt als heftiges Gift, es wurde den Thieren entweder im reinen Zustande, oder mit Oel verdünnt, subcutan beigebracht; ein Theil desselben wird im Harn als *Phenacetursäure* (4) ausgeschieden, es muſs also das Phenylacetonitril im Organismus zunächst in Phenylessigsäure übergehen. *Phenylpropionitril* wurde darzustellen versucht, aber nur in so geringer Menge erhalten, daſs Thierversuche damit nicht angestellt werden konnten. *Acetonitril* wurde einem Hunde innerlich beigebracht; im Harne fand sich darauf eine geringe Menge Essigsäure. *Propionitril* wird zum Theil unverändert mit der Exspirationsluft ausgeschieden, zum Theil zersetzt und erscheint dann als Propionsäure im Harn. Im Harne der mit Nitrilen behandelten Thiere fand sich eine beträchtliche Menge von Magnesiumammoniumphosphat.

A. Zeller (5) hat Thierversuche angestellt, um die Schicksale des *Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms im Organismus* zu erfahren. Zunächst prüfte Er die Ansicht von Hö-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 521. — (2) JB. f. 1881, 888. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **8**, 95. — (4) Daselbst **7**, 162. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. **8**, 70.

gyes (1), dafs das zur Resorption gelangte Jod mit dem Eiweifs der Gewebe in Verbindung trete und als Jodalbumin wirksam sei. Einem kräftigen Hunde wurde Jodalbuminlösung durch den Magen einverleibt; die Jodausscheidung durch den Harn dauerte 9 Tage, die am 6. Tage entleerten Fäces enthielten wenig Jod. Das Jodeiweifs wird schwierig resorbirt; im Blute von Thieren, welche bei tödtlicher Jodoformvergiftung viel Jodverbindungen im Blute und geringe Jodausscheidung im Harne haben, dürfte das Jod als *Jodalbumin* vorhanden sein. Zeller betrachtet das [illegible] dieses Versuches als eine Stütze für die Ansicht v[illegible]gyes. In dem Harne eines Hundes, dem Bromoform [illegible] Magen gebracht worden war, konnte Brom nachgewies[illegible]n. Bei Hunden, welche mit ihrer Nahrung auch Chlorofo[illegible]elten, trat während mehrerer Tage eine Vermehrung der [illegible] im Harn ein; es wird demnach ein bedeutender Theil [illegible]oroforms in Form von Chloriden ausgeschieden; die A[illegible]lung erfolgt wie beim Jodoform langsam.

G. Gaglio (2) hat über die *Bildung der Oxalsäure im thierischen Organismus* Studien angestellt. Im Harne von Fröschen, die sich längere Zeit nicht bewegen können, findet man Krystalle von oxals. Kalk, ebenso im Harne curarisirter Thiere; die Oxalsäure entsteht nicht in der Blase, sondern sie stammt aus dem Blute, ihre Bildung ist unabhängig vom Einflusse der Nervencentren, der Leber, sie scheint in directer Beziehung zur Verlangsamung des Kreislaufes zu stehen.

H. Weiske (3) hat in *Menschenharn*, welcher zwei Monate lang in einem mit Papier bedeckten Glase gestanden hatte, grofse, bis zu 9 mm lange Krystalle von *Magnesiumammoniumphosphat* beobachtet.

E. Salkowski (4) hat die Löslichkeitsverhältnisse des *phosphors. Kalks im Harn* untersucht. Normaler Harn trübt sich häufig beim Erhitzen und klärt sich beim Erkalten oft

(1) JB. f. 1879, 996. — (2) Riv. chim. med. farm. 1, 139. — (3) Ber. 1883, 63. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 119.

wieder, die Trübung rührt von ausgeschiedenem phosphors. Kalk her; ist die Ausscheidung flockig, so verschwindet sie beim Erkalten nicht. Man nimmt gewöhnlich an, dafs der phosphors. Kalk im Harn durch Kohlensäure gelöst erhalten wird und dafs die Ausscheidung desselben beim Erhitzen des Harns durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird; diese Annahme ist wohl nicht richtig, denn die Reaction des Harns ändert sich beim Kochen nicht. Lösungen von frisch gefälltem Calciumphosphat in Alkaliphosphat zeigen dasselbe Verhalten. Setzt man zu einer Lösung von primärem *Kaliumphosphat* einige Tropfen Chlorcalciumlösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, erhitzt man zum Kochen, so scheidet sich bei fortbestehender saurer Reaction Calciumphosphat aus, ein Theil desselben bleibt aber in Lösung. Auch Lösungen von secundärem Natriumphosphat, mit Chlorcalcium versetzt, zeigen dieselbe Erscheinung. Wahrscheinlich besteht im Harne sowie in den künstlich bereiteten Lösungen eine Verbindung von Calciumphosphat mit Alkaliphosphat, welche in der Hitze zerlegt wird. Ob ein Harn beim Erhitzen Calciumphosphat ausscheidet, hängt von der Reaction und vom Kalkgehalte ab.

R. Lépine und G. Guérin (1) zeigten durch Versuche an einem Hunde, dem sie eine Gallenfistel anlegten, dafs der sogenannte *schwer oxydirbare Schwefel* im *Harne*, der nicht durch Einwirkung von Chlor oder Brom, sondern nur durch Schmelzen mit Salpeter in Schwefelsäure übergeführt werden kann, nicht allein von der Galle herrühren könne, weil in dem Harne des zu den Experimenten dienenden Hundes sowohl bei Fütterung mit Brot und Fett, als auch bei Fütterung mit Fleisch eine beträchtliche Quantität von Schwefel in dieser schwer oxydirbaren Form existirte.

H. Quincke (2) hat das Verhalten des *Harnes* nach Gebrauch von *Copaivabalsam* untersucht. Dieses Verhalten ist verschieden, je nachdem das ätherische Oel oder das Harz des

(1) Compt. rend. **97**, 1074. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 273.

Balsams eingenommen wird. Nach Einnahme von *Copaivaöl* wird ein Harn abgeschieden, der sich auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure oder Schwefelsäure roth färbt von einem Farbstoff, den Quincke *Copaivaroth* nennt. Die Lösung des letzteren zeigt drei Absorptionsstreifen, einen im Orange, einen im Grün und einen im Blau. Bei längerer Einwirkung der Säure treten noch gelbe und gelbrothe Farbstoffe auf. Das Copaivaroth geht aus wässeriger Lösung nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether über; Chlorbaryum und Ammoniak, sowie essigs. Blei fällen dasselbe nicht. Die Muttersubstanz des Copaivaroths scheint beim Eindampfen nicht verändert zu werden. Der Harn reducirt alkalische Kupferoxydlösung unter Abscheidung von Kupferoxydul; Wismuthoxyd wird nicht reducirt, Bleiessig fällt die reducirende Substanz nicht. Der Harn ist ferner schwach linksdrehend, die gepaarten Schwefelsäuren sind gegenüber dem normalem nicht vermehrt. Wahrscheinlich ist die in demselben nach Einnahme von Copaivaöl entstehende Substanz eine Säure, welche im freien Zustande roth ist und ungefärbte Salze liefert. Nach Einnahme von *Capaivaharz* wird ein Harn abgeschieden, der auf Säurezusatz sofort Trübung, aber keine Rothfärbung zeigt, welcher alkalische Kupferoxydlösung reducirt, Wismuthoxyd dagegen nicht reducirt; durch Ausfällen mit essigs. Blei wird der reducirende Körper nicht gefällt, das Filtrat dreht nicht. Nach Einnahme von Copaivabalsam enthält der Harn die Derivate des ätherischen Oeles und des Harzes.

P. Plósz (1) beschreibt zwei *Chromogene des Harns* und deren Derivate. Mit Salzsäure bei Luftzutritt gekochter Harn wird dunkel und giebt dann an Aether oder Chloroform außer Indigo häufig einen rothen Farbstoff ab; der letztere ist identisch mit dem von Plósz (2) als krystallinisches Sediment eines pathologischen Harnes beschriebenen. Der durch Aether aufgenommene, nach Abdestilliren des letzteren mit heißem Wasser, mit Aether und verdünnter Natronlauge gereinigte

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 85. — (2) JB. f. 1882, 1217.

Farbstoff ist krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether; die Lösungen sind granatroth, die ätherische Lösung zeigt starke Absorption des Lichtes von D bis F; ein zweiter, früher (1) beschriebener, auf F fallender Absorptionsstreifen scheint von Urobilin hergerührt zu haben. Salzsäure, sowie Schwefelsäure lösen den Farbstoff, zersetzen ihn aber bald, ebenso wirken Salpetersäure und die Alkalien; Zinn und Salzsäure entfärben schon in der Kälte. Dieser Farbstoff, den Plósz *Urorubin* nennt, ist nicht identisch mit dem von Brieger (2) nach Skatolfütterung erhaltenen. Das Urorubin ist im Harne nicht präformirt enthalten, sondern wird erst durch Oxydation aus einem unbekannten Chromogen gebildet. Der mit Salzsäure gekochte Harn giebt an Amylalkohol einen zweiten Farbstoff ab, der mit Heller's (3) *Urrhodin* und Thudichum's (4) *Uromelanin* identisch sein dürfte. Dieses *Uromelanin* (auch Plósz bedient sich dieses Namens) entsteht durch Oxydation aus einem ungefärbten Chromogen des Harnes; es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, Weingeist, sowie Amylalkohol lösen es ziemlich reichlich auf. Bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub liefert es ein pyrrolhaltiges Destillat. Das Uromelanin scheint ein einheitlicher Körper zu sein, es läfst sich aus jedem Harne gewinnen, besonders reichlich nach Fleischnahrung.

A. Loison und E. Léger (5) haben in einem Falle von *Chylurie* den Harn untersucht. Die Reaction des frischen Harnes war stets sauer, sein Aussehen milchig; beim Stehen bildete sich oben eine Fettschichte, unter welcher sich eine klare blafsgelbe Flüssigkeit abschied, am Boden sammelte sich ein Sediment an; beim Stehen trat bald Zersetzung und mit dieser ein sehr unangenehmer Geruch nach saurer Milch auf. In der Kochhitze trat Gerinnung ein, das Coagulum löste sich beim Erkalten theilweise auf und schied sich beim Erhitzen neuerdings ab. Das Sediment enthielt nach der mikroskopischen

(1) JB. f. 1882, 1217. — (2) JB. f. 1879, 972. — (3) JB. f. 1874, 935. — (4) JB. f. 1868, 828. — (5) Monit. scientif. [3] **13**, 870.

Untersuchung: Epithelzellen aus der Blase, Harnsäurekrystalle, körnige Massen, bestehend aus *Urocaseïn* und stecknadelkopfgrofse Gerinnsel, in welchen Blutkörperchen eingebettet waren. Die 24 stündige Harnmenge blieb oft unter der normalen, die Dichte war gröfser, als 1,020, der Harnstoffgehalt war öfter vermindert, die Erdphosphate waren bald normal, bald vermindert. der Fettgehalt der 24 stündigen Harnmenge betrug von 1,07 bis 7,54 g, der Gehalt an *Urocaseïn* 0,46 bis 1,16 g. Der in diesem Urin enthaltene Eiweifskörper zeigt Reactionen und Zusammensetzung des Caseïns und ist vielleicht mit dem Milchcaseïn identisch; vorläufig wird der Name *Urocaseïn* für denselben vorgeschlagen. Das durch Aether aus dem Harn extrahirte Fett ist gelblich, von butterartiger Consistenz, enthält 86,8 bis 87,42 Proc. nicht flüchtige Fettsäuren und demnach bedeutend mehr flüchtige Säuren, als das Fett des menschlichen Fettgewebes.

L. Legrip (1) hat einen Aufsatz über *zuckerhaltige Harne* geschrieben, in welchem die bekannten Methoden zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Zuckers behandelt sind. — E. Viard (2) macht in einer Note Sein Recht geltend in Bezug auf eine Entdeckung, welche Legrip fälschlich Pellet zugeschrieben hat und die sich darauf bezieht, dafs eine gleiche *Zucker*menge unter verschiedenen Bedingungen variable Mengen von alkalischer Kupferlösung reducirt.

E. Stadelmann (3) hat Untersuchungen ausgeführt über die Ursachen der pathologischen *Ammoniakausscheidung* beim *Diabetes mellitus* und das *Coma diabeticum*. Zunächst bestätigte Er durch zahlreiche Harnuntersuchungen die Angabe von Hallervorden (4), dafs in manchen Fällen von Diabetes mellitus enorme Ausscheidung von Ammoniak stattfindet. Die Gröfse dieser Ausscheidung hängt nicht immer von der Hochgradigkeit der diabetischen Erscheinungen ab. Es wurden ferner Untersuchungen von normalem *Harn* und vom Harne eines Diabetikers

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 445. — (2) Daselbst [3] **12**, 702. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 419. — (4) JB. f. 1880, 1118.

in der Weise ausgeführt, dafs der Säuregrad, sowie die bekannten Säuren und Basen quantitativ bestimmt wurden; da ergab sich nun, dafs im normalen Harn die Summe der gefundenen Säureäquivalente um ein geringes gröfser war, als die Summe der Basenäquivalente, während dagegen im Harn des Diabetikers ein gewaltiges Ueberwiegen der nachgewiesenen Basen über die nachgewiesenen Säuren in dem sauer reagirenden Harne besteht, woraus hervorgeht, dafs in diesem Harne noch eine Säure in bedeutender Menge enthalten sein mufs, welche nicht nachgewiesen wurde. Bei näherer Untersuchung wurde nun in der That aus dem Harne Diabetischer eine organische Säure abgeschieden, die stickstoff- und schwefelfrei ist und nach den Analysen des Zinksalzes *β-Crotonsäure* sein dürfte; möglicherweise liegt ein Gemenge mehrerer organischer Säuren vor. Nach diesem Ergebnisse ist Stadelmann geneigt, das Coma diabeticum als Säureintoxication aufzufassen und Er schlägt demgemäfs zur Bekämpfung desselben intravenöse Injectionen einer Lösung von kohlens. Natron vor.

P. Albertoni (1) hat die Wirkung und Umwandlung einiger Substanzen im Organismus untersucht in Rücksicht auf *Acetonämie* und *Diabetes*. Er fafst die Resultate folgendermafsen zusammen: 1) Das *Aceton* wird vom Organismus ganz gut vertragen und verursacht selbst in gröfseren Dosen nur vorübergehend unangenehme Wirkung. 2) Im Harn von Kaninchen und Hunden, denen grofse Dosen *Glucose* oder primäre Alkohole einverleibt wurden, findet sich weder Aceton, noch Acetessigsäure. 3) Der *Isopropylalkohol* geht im Organismus theilweise in Aceton über, theilweise wird er unverändert ausgeschieden. 4) Acetessigester, sowie *Acetessigsäure* erzeugen bei Thieren nicht die Erscheinungen des Coma diabeticum; sie erzeugen aber *Albuminurie* und so wird die bei Diabetes häufig auch ohne Nierenerkrankung auftretende Albuminurie erklärlich. Ist das Nierenparenchym sauer, so wird die Acetessigsäure zersetzt und man findet dann im Harne Aceton und Alkohol, bei

(1) Riv. chim. med. farm. **1**, 413.

alkalischer, neutraler oder sehr schwach saurer Reaction wird die Säure unzersetzt ausgeschieden. 5) Die *β-Oxybuttersäure* erzeugt im Organismus keine bemerkenswerthen Erscheinungen und geht nicht in Acetessigsäure über. 6) *Levulinsäure* ruft die Erscheinungen von Prostration und rapiden Tod hervor, ihre Entstehung könnte die Ursache des plötzlichen Todes bei Diabetikern sein

R. von Jaksch (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das Vorkommen der *Acetessigsäure im Harn* nunmehr ausführlicher und im Zusammenhange veröffentlicht.

C. Schotten (3) hat die flüchtigen Säuren des *Pferdeharns* untersucht und das Verhalten der *flüchtigen Fettsäuren im Organismus* studirt. Er fand im Pferdeharn an flüchtigen Säuren : *Ameisensäure, Essigsäure* und Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, welche nicht isolirt wurden, von denen aber nach der Analyse der Silbersalze behauptet wird, dafs sie bis zu Säuren mit acht Atomen Kohlenstoff hinaufgehen; endlich fand Er auch selbstverständlich die durch Zersetzung der Hippursäure entstandene Benzoësäure. Die von Städeler (4) aus Pferde- und Kuhharn gewonnene *Damolsäure* und *Damalursäure* hält Schotten für Gemenge von Fettsäuren einerseits und für Gemenge von Fettsäuren mit Benzoësäure andererseits. Es wurden an Hunden Fütterungsversuche mit den Natronsalzen der Fettsäuren von der Capronsäure bis herab zur Ameisensäure angestellt, welche ergaben, dafs Ameisensäure und Essigsäure beständiger sind, als die höheren Fettsäuren, indem von den letzteren nichts oder nur Spuren im Harn erschienen, während Ameisensäure und Essigsäure reichlich in demselben auftrat.

M. Jaffe (5) hat im normalen *Hundeharn Mannit* nachgewiesen; die Menge des letzteren ist im Harne solcher Hunde, denen Morphium verabreicht wird, bedeutend gröfser, als bei normaler Fütterung.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 487. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1219. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 375. — (4) JB. f. 1850, 578. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 297.

Derselbe (1) gab eine empfindliche Reaction auf *Kynurensäure* an : Wenn man Kynurensäure in einem Porcellanschälchen mit Salzsäure und chlors. Kalium versetzt und auf dem Wasserbade oder vorsichtig über freiem Feuer zur Trockne abdampft, so erhält man einen röthlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak zunächst braungrün, bald aber smaragdgrün wird. Die Färbung wird beim Stehen an der Luft bedeutend intensiver, beim Erwärmen wird die grüne Masse schmutzig violett. Diese Reaction gelingt mit minimalen Mengen trockener Kynurensäure, sie fällt um so schöner aus, je reiner die letztere ist, doch läfst sie sich auch mit der gefärbten, rohen, direct aus dem Harn gewonnenen Säure deutlich anstellen. Kein anderer Bestandtheil des normalen Harns zeigt diese Reaction. Durch die Einwirkung der Mischung von Salzsäure und chlors. Kalium auf Kynurensäure entsteht ein Gemenge verschiedener chlorhaltiger Producte, aus welchem bis jetzt durch Umkrystallisiren aus Eisessig eine Substanz rein erhalten wurde, welche sich bei geuauerer Untersuchung als *Tetrachloroxykynurin* erwies. Diese Verbindung scheint sich an der Grünfärbung, welche nach dem Ammoniakzusatz bei der oben beschriebenen Reaction auftritt, nur in geringem Grade zu betheiligen.

M. Kretschy (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Kynurensäure* fortgesetzt und zunächst *Kynurin* und *Kynurensäure* mit übermangans. Kali in alkalischer Lösung oxydirt. Dabei erhielt Er aus den beiden Verbindungen eine Säure, die Er *Kynursäure* nennt. Dieselbe ist farblos, krystallisirt in glänzenden, weichen, feinen Nadeln, ist schwer löslich in heifsem Wasser; sie löst sich in Alkohol, in Aether, schmeckt schwach bitter, hinterher schwach brennend. Ihre kalt gesättigte Lösung wird von Eisenchlorid gefällt, eine verdünnte Lösung dagegen schwach carminroth gefärbt. Die Säure giebt, mit überschüssigem Kalk erhitzt, keinen Pyridingeruch, sie wird aus den Lö-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 399. — (2) Monatsh. Chem. 4, 156; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 463. — (3) JB. f. 1881, 1056.

:r Salze durch Mineralsäuren sofort, durch Essigsäure langsamer gefällt, ihre Verbindungen mit den schweren Metallen, so das Silber-, Kupfer-, Blei-Quecksilbersalz sind kaum löslich in Wasser. Die freie Säure giebt mit Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag. Die lufttrockene Säure ist nach der Formel $C_9H_7NO_5 . H_2O$ zusammengesetzt, das Krystallwasser geht bei 100° fort. Die Kynursäure ist isomer mit der von P. Friedländer und H. Ostermaier (1) beschriebenen *Carbostyrilsäure.*

St. Capranica ... ɪn *Schweifs Kreatinin* nachgewiesen. Eine Beziehung ... der Harnsäure und der Säure des Schweifses hält Er für ... hrscheinlich und glaubt vielmehr, dafs die letztere dı ... dation aus der Glutaminsäure entstehe und mit Thı ... s *Kryptophansäure* (3) identisch sei.

Tappeiner (4) ... hlusse an frühere (5) Untersuchungen die *Gase ae ... sschlauches* der *Pfanzenfresser* untersucht.

F. Schuberg (6) hat Beiträge zur Kenntnifs der Entstehung des inneren Baues und der chemischen Zusammensetzung der *Kothsteine* geliefert. Die Untersuchungen von Schuberg bestätigen die Lehre, dafs eingeführte Fremdkörper die Veranlassung zu Darmsteinen abgeben. Er theilt folgende Analysen mit :

	I.	II.	III.	
Wasser	22	57,3	0,0	Proc.
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	—	24,4	63,9	"
Phosphors. Kalk	60,5	6,7	23,8	"
Phosphors. Magnesia	4,3	—	—	"
Kohlens. Kalk	—	—	4,6	"
Schwefels. Kalk	1,1	1,3	0,7	"
Alkohol-Aether-Extract	0,3	0,8	0,8	"
Andere organische Substanzen	11,3	9,2	6,0	"

(1) Ber. 1882, 332. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 171. — (3) JB. f. 1870, 917. — (4) Zeitschr. Biol. 19, 228. — (5) JB. f. 1882, 1219. — (6) Ber. 1883, 251.

I. ist ein von Abeles (Würtemb. Corr.-Bl. **38**, 1868) analysirter Stein, II. Kothstein aus dem Wurmfortsatz eines Mannes, III. (getrocknet) Stein aus dem Rectum eines Knaben. Bei Pflanzen fressenden Thieren fand Schuberg öfter Calciumcarbonat in den Steinen, so auch in einem Magenstein eines Pferdes.

T. Lauder Brunton und J. Th. Cash (1) haben einen Beitrag geliefert zur Kenntnifs der Beziehungen zwischen *chemischer Constitution, physiologischer Wirkung und Antagonismus.* Sie haben die Ammoniumsalze, die Salze von Substitutionsproducten des Ammoniums, ferner die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und Erden in dieser Richtung untersucht.

C. Bischoff (2) hat Untersuchungen über die Vertheilung von *Giften* im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen ausgeführt, welche die *Carbolsäure,* das *chlorsaure Kalium*, die *Oxalsäure,* die *Blausäure,* das *Cyankalium* und das ätherische *Bittermandelöl* umfassen.

Capranica und Colasanti (3) haben die *Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds* auf den Organismus studirt. Die giftige Wirkung dieser Verbindung ist ähnlich derjenigen des comprimirten Sauerstoffs und beeinflufst besonders die Functionen des Rückenmarkes, dessen Ueberreiztheit sich durch Krämpfe kundgiebt. Im Harn tritt Zucker auf. Die tödtliche subcutane Dosis ist für einen Hund von 3 kg Gewicht 25 ccm, für einen Hund von 13 kg 75 ccm einer 4 procent. Lösung.

W. Wallace (4) hat beobachtet, dafs mehrere Menschen nacheinander bewufstlos wurden, welche sich in einen eisernen Cylinder begaben, der eine *sauerstoffarme Luft* enthielt. Der Sauerstoff war in dem Raume durch eine Mischung von Schwefel und Eisenfeile absorbirt worden, die man als Dichtungsmittel verwendet hatte.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 324. — (2) Ber. 1883, 1337. — (3) Ber. 1883, 1105. — (4) Chem. News **47**, 158.

ert (1) hat durch Versuche an Thieren festg
dafs h Einathmen eines Gemenges von *Stickoxydu*
Sauerstoff eine lange andauernde *Anästhesie* ohne schä
Folgen zu erzielen ist und empfiehlt dieses Verfahrei
Chirurgen.

J. Blake (2) entgegnet auf die Bemerkung von Dum
Er habe bezüglich der giftigen Wirkung der *Metallsal*
Arbeiten von Rabuteau (4) nicht gehörig gewürdigt, daſ
Seinen Untersuchungen das von Rabuteau aufgestell
setz : „Die Metalle wirken um so giftiger, je höher deren
gewicht ist", falsch sei. Wenn man die Metalle in ison
Gruppen anordnet, dann findet bis auf einige Ausnahm
Gesetzmäfsigkeit statt, dafs innerhalb einer solchen Grup
Giftigkeit mit der Gröfse des Atomgewichtes wächst.

Ch. Richet (5) hat Seine (6) Untersuchungen üb
giftige *Wirkung der Metalle* nun auf die *Mikroben* ausge
Er versetzte eine Nährflüssigkeit, in der sich Bakterien
lich entwickeln konnten, mit bekannten Mengen der Cl
jener Metalle, deren Wirkung geprüft werden sollte u
zeichnet jene Quantität als die geringste toxische, welche
48 Stunden die Bakterienentwicklung zu verhindern verm
Die folgende Tabelle enthält diese Minimaldosen für einen
Flüssigkeit :

Quecksilber	0,0055 g.	Lithium	6,9 g.
Zink	0,0260 „	Magnesium	7,2 „
Cadmium	0,0400 „	Mangan	7,7 „
Kupfer	0,0620 „	Ammonium	18,7 „
Nickel	0,1800 „	Calcium	30,0 „
Eisen	0,2400 „	Natrium	43,0 „
Baryum	3,3500 „	Kalium	58,0 „

Für die Mikroben ist demnach die toxische Dosis bed
gröfser, als nach früheren Untersuchungen für Fische (7),

(1) Compt. rend. **96**, 1271. — (2) Compt. rend. **96**, 439. — (3)
1882, 1222. — (4) Siehe z. B. JB. f. 1870, 919; f. 1872, 824; f. 187
f. 1875, 885. — (5) Compt. rend. **97**, 1004. — (6) JB. f. 1882, 1
(7) JB. f. 1881, 1061.

ist bemerkenswerth die geringe Schädlichkeit des Ammoniums, Lithiums und Kaliums für die Mikroben. Man kann die Gifte in universelle und specielle eintheilen, die ersteren, wie z. B. Quecksilber, wirken auf alle Zellen, die letzteren nur auf die Nervenzellen.

R. H. Chittenden (1) hat einen Beitrag zur Kenntniſs der Vertheilung des *Arsens* im menschlichen *Körper* (2) geliefert. Er untersuchte die Leichentheile einer unter verdächtigen Umständen verstorbenen Person und fand in denselben Arsen und zwar sehr ungleichmäſsig vertheilt, so daſs, während das Schenkelbein gar kein Arsen enthielt, in den Rückenmuskeln eine beträchtliche Menge des Giftes enthalten war. Diese ungleiche Vertheilung schlieſst eine chronische Vergiftung aus und spricht vielmehr dafür, daſs das Arsen nur kurze Zeit vor dem Tode in dem Organismus verweilte. Im Gehirn fand sich eine beträchtliche Menge von Arsen; da nach früheren Untersuchungen (2) das Gehirn nach Einverleibung von freier arseniger Säure nur unwägbare Spuren enthält, so ist der Schluſs gerechtfertigt, daſs im vorliegenden Falle eine leicht lösliche und rasch diffundirende Arsenverbindung in den Organismus eingeführt worden war.

J. Guareschi (3) lieferte einen Beitrag zur Kenntniſs der *Localisation des Arseniks* im Organismus bei Vergiftungen. Er untersuchte die Leichentheile eines mit Arsenik vergifteten Individuums und fand in dem Gehirn nur Spuren, etwas mehr in dem Muskel, am meisten aber im Dickdarm, in der Leber und im Magen. Dieser Befund bestätigt die Angaben von E. Ludwig (4), widerspricht aber denen von Scolosuboff (5).

Aus den hinterlassenen Papieren von F. Selmi (6) sind einige Resultate Seiner Untersuchungen über die Wirkung des *Arsens* auf *Hausthiere* und über die Vertheilung des Arsens im *Organismus* veröffentlicht worden. Aus denselben geht hervor,

(1) Am. Chem. J. **5**, 8. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1126. — (3) Riv. chim. med. farm. **1**, 17. — (4) JB. f. 1879, 994. — (5) JB. f. 1875, 867. — (6) Riv. chim. med. farm. **1**, 321.

dafs gröfsere Dosen von Arsenik für die Hausthiere giftig sind, dafs kleine Dosen dagegen gut vertragen werden und eine bedeutende Zunahme des Körpergewichtes hervorbringen. Wird bei Thieren, welche an Arsenik gewöhnt worden, mit den Arsenikgaben ausgesetzt, so treten keine Unzukömmlichkeiten auf. Das Arsenik geht in die Milch über und sammelt sich vorzüglich in der Butter an. Unter den Organen der Thiere, welchen Arsenik einverleibt wurde, enthalten Leber und Milz am meisten davon.

J. L. Prevost und G. Frutiger (1) haben durch Experimente an Thieren nachgewiesen, dafs bei der Vergiftung mit *Quecksilberchlorid* die Knochen an mineralischer Substanz verarmen, während gleichzeitig eine Verkalkung der Nieren auftritt.

Gréhant und Quinquaud (2) haben durch Thierexperimente nachgewiesen, dafs bei der *Kohlenoxydvergiftung* das Kohlenoxyd aus dem Blute der Mutter in das des Fötus übergeht, allerdings nur in geringer Quantität, so dafs z. B. beim Tode der Mutter deren Blut 5,7 bis 5,8 mal so viel Kohlenoxyd enthielt, als jenes des Fötus. Bei einer schwangeren Frau, die einer acuten Kohlenoxydvergiftung erlegen ist, wird der Kaiserschnitt für das Kind noch immer mit Erfolg zu machen sein, weil das Blut des Kindes nur relativ wenig Kohlenoxydhämoglobin enthält.

Poincaré (3) hat den Einflufs einer mit *Petroleum*dämpfen beladenen *Luft* auf die *Respiration* experimentell studirt.

P. Albertoni (4) hat Untersuchungen über die *hypnotische Wirkung des Paraldehyds* ausgeführt.

V. Cervello (5) hat die physiologischen Wirkungen des *Paraldehyds* und des *Chloralhydrats* studirt.

P. Bert (6) hat die Wirkung verschiedener Mischungen von *Chloroformdampf* und Luft untersucht und auf Grund der

(1) Compt. rend. 96, 263. — (2) Compt. rend 97, 330. — (3) Compt. rend. 96, 353. — (4) Riv. chim. med. farm. 1, 44, 86. — (5) Gazz. chim. ital. 13, 172. — (6) Compt. rend. 96, 1831.

erzielten Resultate ein neues Verfahren zum Anästhesiren empfohlen.

Rummo (1) hat Experimentalstudien über die physiologische Wirkung des *Jodoforms* angestellt.

P. Pellacani (2) hat Beiträge zur Pharmakologie der *Camphergruppe* geliefert. Er untersuchte die Wirkungen des *Campherols* (3), *Borneols* (4), *Menthols* (5) und des *Bromcamphers* (6) an Säugethieren und Fröschen. Borneol und Menthol erscheinen im Harne als *Borneolglycuronsäure* und *Mentholglycuronsäure;* spurenweise ist in dem Harne auch eine Amidoglycuronsäure enthalten. Die Borneolglycuronsäure liefert bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure *Glycuronsäure* (7) und eine krystallinische Substanz, die sich wie Campherol verhält. Die Mentholglycuronsäure liefert bei derselben Spaltung aufser der Glycuronsäure ein Oel, das noch näher zu untersuchen ist.

Ueber die Wirkungen, welche durch einen längern Aufenthalt in einer mit *Kresotdämpfen* beladenen *Atmosphäre* hervorgebracht werden, berichtet Poincaré (8).

E. Harnack und W. Hafemann (9) haben pharmakologische Studien angestellt am isolirten *Froschherzen,* mit besonderer Berücksichtigung des *Atropins* und des Kupfers.

H. Arntz (10) hat Versuche über den Einflufs des *Chinins* auf Wärmeabgabe und Wärmeproduction angestellt.

Bochefontaine (11) hat die giftigen Wirkungen des *Chinins* und *Cinchonins* untersucht.

G. Sée und Bochefontaine (12) haben die Wirkungen des *Chininsulfates* auf den Circulationsapparat des Menschen und der Thiere untersucht. Dieselben (13) haben auch die physiologischen Wirkungen des *Cinchonidins* studirt.

(1) Compt. rend. **96**, 1162. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 369. — (3) JB. f. 1879, 987. — (4) JB. f. 1881, 329. — (5) JB. f. 1881, 128, 629. — (6) JB. f. 1880, 728. — (7) JB. f. 1879, 987. — (8) Compt. rend. **96**, 1084. — (9) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **17**, 145. — (10) Pflüger's Arch. Physiol. **31**, 531. — (11) Compt. rend. **96**, 503. — (12) Compt. rend. **96**, 266. — (13) Daselbst **96**, 1081.

... und J. Guareschi (1) haben die physi... ...ungen und die therapeutische Verwendung v... ... und *Kairin* studirt.

...ungen des *Cotoïns* und *Paracotoïns* (2) hat P. A... ...(3) untersucht.

...urkart und J. v. Jobst (4) empfehlen das *Cotoïn* (5)... ... asiatische *Cholera*.

W. v. Schröder (6) hat Untersuchungen über die Wirkung der *Alkaloïde* aus der pharmakologischen Gruppe des *Morphins* ausgeführt; es wurden in den Bereich der Untersuchung gezogen: *Narcotin, Hydrocotarnin, Codeïn, Papaverin, Narceïn, Thebaïn, Thebenin, Thebaïcin, Oxymorphin, Oxydimorphin, Cryptopin* und *Laudanosin*.

A. Curci (7) hat die physiologischen Wirkungen des *Oxyacanthins* (8) untersucht.

Oechsner de Coninck und Pinet (9) haben bei einer Untersuchung der physiologischen Wirkungen des *Picolins* dasselbe als ein energisches Gift erkannt.

Die physiologischen Wirkungen von *Picolin* und *Lutidin* haben Oechsner de Coninck und Pinet (10) untersucht.

G. Santangelo La Seta (11) hat an Hunden die Wirkung des *Pilocarpins* auf die Secretion des *Magensaftes* untersucht und eine bedeutende Steigerung derselben constatirt.

Pécholier und Redier (12) veröffentlichten die Ergebnisse neuer Untersuchungen über die physiologische Wirkung des *Veratrins*.

P. Giacosa (13) beschreibt drei Fälle von Vergiftung mit *Amanita Pantherina*. Es gelang Ihm, aus diesem Pilze *Muscarin*

(1) Riv. chim. med. farm. **1**, 241. — (2) JB. f. 1879, 924. — (3) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **17**, 291. — (4) Riv. chim. med. farm. **1**, 389. — (5) JB. f. 1879, 924. — (6) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **17**, 96. — (7) Riv. chim. med. farm. **1**, 330, 400. — (8) JB. f. 1861, 545. — (9) Bull. soc. chim. [2] **39**, 113; Compt. rend. **96**, 200. — (10) Compt. rend. **96**, 200; Bull. soc. chim. [2] **39**, 113. — (11) Riv. chim. med. farm. **1**, 382. — (12) Compt. rend. **96**, 1165. — (13) Riv. chim. med. farm. **1**, 136, 389.

darzustellen. Da die physiologische Wirkung der frischen Pilze *Amanita Muscaria* und *Amanita Pantherina* von jener des *Muscarins* verschieden sind, so nimmt Er an, dafs die beiden Pilze zwei verschiedene *Lecithine* enthalten, welche beide bei der Spaltung *Muscarin* liefern.

V. Casiccia (1) beschreibt einen Fall von *Vergiftung* durch das Extract von *Cannabis indica.*

Bochefontaine, B. Féris und Marcus (2) haben aus der *Doundakérinde* ein Alkaloïd, das *Doundakin* dargestellt und die *physiologischen Wirkungen* sowohl wässerig-alkoholischer Extracte der Rinde, als auch des Alkaloïdes geprüft; eine nähere chemische Untersuchung des Alkaloïdes haben Sie nicht vorgenommen.

J. A. Fort (3) hat die *physiologischen Wirkungen* des *Kaffees* untersucht.

Auch Guimaraes (4) hat Untersuchungen über die physiologische Wirkung des *Kaffees* angestellt. Aus denselben ergiebt sich, dafs der Kaffee zuerst eine rasche Desassimilation bewirkt. Bei mittleren Dosen erreicht diese schon nach einigen Tagen ihr Maximum; danach tritt eine gröfsere Activität der Ernährung und zugleich eine Vermehrung des Blutdruckes ein, welche von einer Beschleunigung des Blutumlaufes und der Respiration, sowie von einer Steigerung der Körperwärme und der Erregbarkeit des centralen Nervensystems begleitet ist. Bei gröfseren Dosen tritt umgekehrt eine Verlangsamung des Blutumlaufes und eine Erniedrigung der Temperatur ein. Der seit langer Zeit empirisch festgestellte Werth des Kaffees als Genufsmittel scheint somit darin begründet zu sein, dafs er die Consumtion einer gröfseren Menge stickstoffhaltiger Nahrung veranlafst; dem Alkohol steht er insofern voran, als er noch bei höheren Dosen das Gleichgewicht der Assimilation und Desassimilation ungestört läfst. Er ermöglicht einen gröfseren Verbrauch, eine gröfsere Ausnutzung und zugleich einen entsprechenden Ersatz der Gewebe; er wirkt zu gleicher Zeit als Reiz- und Ersatz-

(1) Riv. chim. med. farm. **1**, 326. — (2) Compt. rend. **97**, 271. — (3) Compt. rend. **96**, 793. — (4) Che[illegible] 1883, 565.

mittel und ermöglicht eine gröfsere Consumtion der stickstoffhaltigen Substanzen, vermehrt also die Arbeitskraft.

G. Bufalini (1) hat nachgewiesen, dafs das Blut eines mit *Viperngift* Vergifteten keine Giftwirkung hervorbringt, wenn man dasselbe Hühnern oder Kaninchen ins Peritonäum injicirt.

E. di Mattei (2) hat durch zahlreiche Experimente nachgewiesen, dafs die *giftigen Wirkungen frischer thierischer Flüssigkeiten* nicht von darin gelösten giftigen Stoffen, sondern von festen supendirten Theilchen verursacht werden.

V. Burq (3) empfiehlt, das *Kupfer* als *Präservativmittel gegen die Cholera* anzuwenden. Vulpian (4) hält den Werth des Kupfers als Präservativmittel gegen die Cholera für zweifelhaft.

Ramon de Luna (5) theilte Seine Ansichten über die *Cholera* mit. Die Ursache derselben findet sich stets in der Luft, von wo aus sie sich auf die Individuen fortpflanzt und durch die Respirationswege zur Wirkung gelangt und zwar vornehmlich während des Schlafes. Es werden durch das Ferment der Cholera besonders die Blutkörperchen betroffen. Das einzige Mittel, das sich bewährt hat, ist Untersalpetersäure, deren Dämpfe, mit sehr viel Luft gemischt, man von den Kranken einathmen lassen soll; auch als Präservativ wird die Untersalpetersäure empfohlen zu Räucherungen von Zimmern, Kleidern u. s. w.

Th. W. Engelmann (6) hat Untersuchungen über *thierisches Chlorophyll* (7) an Vorticellen angestellt. Dieselben ergaben, dafs unzweifelhaft Thiere existiren, welche mittelst eines, an ihr eigenes lebendiges Plasma gebundenen, von Chlorophyll nicht zu unterscheidenden Farbstoffes im Lichte zu assimiliren vermögen, wie grüne Pflanzen. Wahrscheinlich giebt es aufser den grünen Vorticellen noch andere assimilirende

(1) Riv. chim. med. farm. 1, 480. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 172. — (3) Compt. rend. 97, 479. — (4) Daselbst 97, 521. — (5) Compt. rend. 97, 638. — (6) Pflüger's Arch. Physiol. 32, 80. — (7) Vgl. JB. f. 1852, 699.

Thiere. Vielleicht sind manche der bläulichen, bräunlichen, violetten Farbstoffe, die im Ektoplasma mancher Infusorien im diffus vertheilten Zustande vorkommen, ächte Chromophylle, dem Xanthophyll, Cyanophyll u. s. w. vergleichbar. Es ist ja doch möglich, dafs sich in gewissen Fällen Theile thierischen Plasmas zu *Chromophyll*körperchen, zu Pseudoalgen differenziren, daher wird es gut sein, einstweilen noch nicht jedes beliebige, in einem Thiere vorkommende, gefärbte Körperchen, das einer Alge ähnelt und im Licht Sauerstoff entwickelt, ohne weiteres für einen Gast vegetabilischer Herkunft zu halten.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert (1) haben im Anschlusse an eine frühere Arbeit (2) Untersuchungen über die *Aschen der Schlachtthiere* ausgeführt.

N. A. Bubnow (3) hat eine Untersuchung der *Schilddrüse des Menschen und des Rindes* vorgenommen. In dem wässerigen Extracte der Schilddrüsen war Mucin nicht enthalten; dasselbe zeigte die allgemeinen Eiweifsreactionen, es enthielt auch Hypoxanthin und Paramilchsäure. Die mit Wasser extrahirten Drüsen wurden mit 10 procent. Kochsalzlösung behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, verdünnt und mit Essigsäure gefällt; der Niederschlag wird als *erstes Thyreoprotin* bezeichnet. Die mit Kochsalzlösung erschöpften Drüsen wurden 24 Stunden in der Kälte mit 1 prom. Kalilauge extrahirt und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt; dieser Niederschlag wird als *zweites Thyreoprotin* bezeichnet. Durch abermalige Extraction mit Kalilauge und Fällen der filtrirten Lösung mit Essigsäure wurde das *dritte Thyreoprotin* erhalten. Die mit Wasser, dann mit Weingeist, endlich mit Aether gewaschenen Thyreoprotine ergaben bei der Analyse folgende Zahlen :

(1) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 342; Chem. News **47**, 297. — (2) Phil. Trans. part II. 1859. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **8**, 1.

	Erstes Thyreoprotin		Zweites Thyreoprotin		Drittes Thyreoprotin	
	Mensch	Rind	Mensch	Rind	Mensch	Rind
C	49,53	49,36	50,27	50,20	49,15	49,27 Proc.
H	6,30	6,45	6,47	6,34	6,45	6,29 „
N	15,90	16,04	15,80	16,68	16,68	16,68 „
S	1,38	1,38	1,35	1,39	1,39	1,40 „
O	26,89	26,77	26,11	26,33	26,33	26,36 „

Die drei [illegible]yreoproteine aus einer Schilddrüse sind demnach in ihrer Zusam[illegible], sie verhalten sich auch gegen Reagentien [illegible] sind die correspondirenden Thyreopr[illegible]s Menschen und jener des Rindes id[illegible] dieser Körper mit 1 procent. Schwefelsäure entsteht ke[illegible] alkalische Kupferoxydlösung reducirende Substanz. Bu[illegible]st geneigt, die Thyreoprotine als Verbindungen von Ei[illegible]ern mit andern organischen Stoffen anzusehen.

C. Jehn (1) hat d[illegible]*butter* auf ihren Gehalt an wasserunlöslichen Fettsäure[illegible]cht und in drei verschiedenen Proben 87,56, 86,8 und 87,5 Proc. von diesen Fettsäuren gefunden, wonach die Ziegenbutter mit der Kuhbutter Uebereinstimmung zeigt. — Dazu bemerkt H. Weiske (2), dafs Er in Gemeinschaft mit M. Schrodt und B. Dehmel bereits im Jahre 1878 eine grofse Anzahl von Bestimmungen der im Wasser unlöslichen eigentlichen Fettsäuren nach der Hehner-Angell'schen (3) Methode ausgeführt und veröffentlicht habe, wobei sich das Resultat ergab, dafs der procent. Gehalt der Ziegenbutter, welche bei sehr verschiedener Fütterungsweise und unter sehr wechselnden Verhältnissen gewonnen war, bezüglich der eigentlichen Fettsäuren fast durchwegs innerhalb derjenigen Grenzen schwankt, welche Hehner (4) als mafsgebend für reines Kuhbutterfett angiebt. Die äufsersten Minimal- und Maximalwerthe, welche von Ihnen gefunden wurden, betrugen 84 und 88,9 Proc.

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 362. — (2) Daselbst [3] **21**, 599. — (3) JB. f. 1874, 1050. — (4) Daselbst.

W. O. Atwater (1) hat 118 Proben von *Fischfleisch* analysirt. Die Analysen bilden einen Theil einer Untersuchung über die chemische Zusammensetzung und den Nährwerth der als Nahrung gebrauchten amerikanischen Fische und wirbellosen Thiere, welche im Auftrage der Smithsonian-Institution und der Fischereicommission der Vereinigten Staaten vorgenommen wurde. Die Analysen umfassen die Bestimmung des Wassergehaltes, des Gehaltes an Asche, Fett und Stickstoff.

H. Weiske (2) hat *Fischschuppen* und *Fischknochen* untersucht. Die Analyse der Karpfen- und Hechtschuppen ergab folgende Zusammensetzung:

	Karpfenschuppen	Hechtschuppen
Collagen	68,50	57,83 Proc.
Fett	0,88	0,02 „
Unorganische Substanz	30,62	42,15 „
Die unorganische Substanz enthält:		
CaO	15,98	21,93 „
MgO	0,48	0,51 „
P_2O_5	13,12	18,00 „
CO_2	1,43	2,30 „

Nach diesen Resultaten bestehen die Knochen aus $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ und $CaHPO_4$, sowie den entsprechenden Magnesiumsalzen. Die *Hautknochen* des *Steinbuttes* enthalten 34 Proc. Collagen und 66 Proc. unorganische Substanz, welche letztere im Durchschnitt aus 54,08 Proc. Kalk und 45,92 Proc. Phosphorsäure besteht. Die Hautknochen eines jungen Thieres enthielten etwas mehr organische Substanz und eine quantitativ bestimmbare Menge von Magnesia. Die Skelettknochen des Steinbuttes enthielten etwas weniger Mineralsubstanz, merkliche Mengen von Kohlensäure und Fluor; Alkalisalze waren in den gut gereinigten Knochen nicht nachzuweisen, ebenso Schwefelsäure.

A. Ewald und C. Fr. W. Krukenberg (3) haben, nachdem Sie (4) das Vorkommen von *Guanin* in den Hautgebilden

(1) Ber. 1883, 1839. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 466. — (3) Zeitschr. Biol. **19**, 154. — (4) Unters. aus d. physiol. Instit. Heidelberg **4**, 253.

der Reptilien und Amphibien nachgewiesen hatten, num
auch die *Guanin*ablagerung bei *Fischen* studirt. Das Gu
scheint bei diesen Thieren kein eigentlicher Excretstoff zu
sondern ein in gewissen Geweben energisch retinirtes S
wechselproduct. Die Zellen des Bindegewebes enthalten
Guanin theils in feinen Krystallblättchen als Kalkverbind
theils im reinen Zustand und dann in kreidiger Form.
Guanin wurde gefunden in der äufseren Haut, den Schup
taschen, dem subcutanen Bindegewebe, den Muskelfascien
der Schwimmblase, Gallenblase und im Peritonäum; aber
Plätze, an denen sich das Guanin bei den verschiedenen Sp
aufgespeichert fand, waren oft doch sehr verschieden.

R. Schröter (1) hat das in den letzten Jahren von den
matologen angewendete Arzneimittel *Ichthyol* untersucht. D
trockene Destillation eines bei Seefeld in Tirol vorkomme
bituminösen Gesteines, das häufig Fischabdrücke enthält, wir
dickflüssiger Theer und ein darüber sich abscheidendes d
flüssiges Oel erhalten; dieses letztere liefert bei der Rectific
ein farbloses, grün fluorescirendes Product, welches durchsch
lich 2,5 Proc. Schwefel und die Basen des Dippel'schen C
enthält. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefels
geht es unter Entwickelung von schwefliger Säure in das Icht
genannte Präparat über. Dieses besteht bei einem Gehalt
ungefähr 10 Proc. Schwefel zu einem grofsen Theile aus
Sulfosäure. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur
Theile löslich, vollkommen dagegen in einem Gemisch von A
hol und Aether.

Th. Weyl (2) hat das *elektrische Organ* von *Torpedo* u
sucht und Seine Ergebnisse mitgetheilt, welchen Er eine
sammenstellung der älteren Daten über diesen Gegens
vorausschickt. Der Wassergehalt des Organes von *T. ma
rata* wurde im Mittel = 88,04 Proc., der von *T. oculata* = 8
Proc. gefunden. Der Aschengehalt des Organs von *T. ocu*
beträgt im Mittel 1,67 Proc. Drei Analysen der Asche erg
folgende Resultate :

(1) Ber. 1888, 1105. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 541.

	I.	II.	III.	
Cl	29,3	21,28	35,1	Proc.
SO_3	2,0	6,80	2,07	"
P_2O_5	12,4	17,8	14,4	"
Alkalien	77,4	67,2	75,3	"
KCl	Spuren	0,9	1,09	"
NaCl	77,7	66,3	74,21	"
Ca	2,4	3,22	2,7	"
Mg	3,7	1,3	0,6	"
Fe	nicht	0,4	0,06	"
SiO_2	bestimmt	0,7	4,04	"

Wahrscheinlich enthält das Organ Carbonate, direct wurden dieselben nicht nachgewiesen. Die geringe Eisenmenge spricht für die relative Blutarmuth des Organs. In Analyse II und III war vor der Veraschung das Lecithin extrahirt, es entspricht demnach die gefundene Phosphorsäure den Phosphaten und dem Nucleïn. Das Organ enthält eine eigenthümliche Verbindung von Phosphaten mit einem mucinähnlichen Körper, die noch zu untersuchen ist.

A. B. Griffiths (1) fand in der sogenannten *Leber* der *Sepia officinalis* bisweilen zahlreiche kleine, dunkelgefärbte krystallinische Körnchen, welche die Eiweifsreactionen zeigen und beim Verbrennen eine geringe Menge kupferoxydhaltiger Asche hinterlassen. Diese Körnchen finden sich nicht immer, sie sind abnorm und werden wohl aus dem Secrete des Organes abgelagert; es mufs daher das Secret eiweifshaltig sein und demnach wäre dieses Organ eher als ein Analogon des Pancreas, als der Leber aufzufassen. Das Kupferoxyd dürfte aus dem Blute des Thieres herrühren.

Verschoof (2) hat auf Veranlassung des Dr. Groneman, welcher einige Vergiftungen constatirt hatte, eine von den Javanesen *Lĕgèn* genannte Substanz, sowie einen *Käfer*, welcher *Dendang* genannt wird und aus dessen Excrementen hauptsächlich *Lĕgèn* bestehen soll, untersucht. *Lĕgèn* wird von den Javanesen als Aphrodisiacum und gegen Muskellähmung, der Käfer *Dendang* als Diureticum angewendet. In beiden Objecten wurde *Strych-*

(1) Chem. News 48, 37. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 65.

nin nachgewiesen, eine quantitative Bestimmung ergab für Lĕgè einen Strychningehalt von 12,47 Proc. Cantharidin ist in dem Käfer Dendang, welcher der spanischen Fliege ähnlich ist, nicht enthalten.

H. Wefers-Bettink (1) hat ebenfalls *Lĕgèn* untersucht. Nach der mikroskopischen Untersuchung besteht dieselbe zum grofsen Theile aus mit einer holzigen Substanz incrustirten Zellen. Die chemische Untersuchung ergab 0,2 Proc. Ammoniak, 17,44 bis 17,66 Proc. eines Alkaloïdes, welches alle Reactionen des *Strychnins* zeigt, ferner vielleicht Spuren von Ptomaï..., die von zersetzten Eiweifskörpern herrühren, 0,24 Proc. Fett, 16,88 Proc. Asche, welche aus SiO_2, Al_2O_3,$CaSO_4K_2SO_4$, Na_2SO_4 und Fe_2O_3 besteht; Phosphate und Chloride enthält die Asche nicht. Weder Harnsäure, noch Guanin sind im *Lĕgèn* enthalten. Aus den Resultaten der Untersuchung wird der Schlufs gezogen, dafs Lĕgèn nicht aus Excrementen eines Thieres besteht; wahrscheinlich wird diese Substanz aus den Samen einer Strychnosart bereitet.

Groneman (2) ist durch Studien und Experimentaluntersuchungen über die Substanz *Lĕgèn* zu folgenden Resultaten gekommen. *Lĕgèn* ist nicht aus Käferexcrementen, sondern vielmehr aus Pflanzentheilen von Strychnosarten erzeugt; das wirksame Gift dieser Substanz ist *Strychnin*. Wahrscheinlich existirt zwischen Lĕgèn und dem Käfer *Dendang* keinerlei Zusammenhang, wiewohl dieser Käfer Strychnin in geringer Menge enthält; vielleicht nähren sich die Käfer oder deren Larven von derselben Strychnosart, aus der Lĕgèn bereitet wird. Diese Käfer können übrigens auch mit den Blättern von *Pisonia* ernährt werden und dann können sie selbstverständlich kein Strychnin enthalten.

P. Giacosa (3) hat das Insect *Epicometis hirsutella* auf *Cantharidin* untersucht und frei davon gefunden; dasselbe enthält circa 7,7 Proc. eines bei 29 bis 30° schmelzenden Fettes, welches nach der Elementaranalyse 73,6 Proc. C und 11,4 Proc. H enthält.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 126. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 129. — (3) Rev. chim. med. farm. **1**, 302.

H. Fürth (1) hat den Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$, welchen Liebermann und van Dorp (2) durch Destillation des *Ruficoccins* mit Zinkstaub dargestellt hatten, durch Einwirkung von Zinkstaub einerseits auf das von Hlasiwetz und Grabowski (3) dargestellte *Coccinin*, sowie andererseits direct auf Carmin erhalten. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Coccinin wurde ein *Acetylderivat* erhalten, das krystallisirt und nach der Formel $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$ zusammengesetzt ist. Dem Coccinin, als einem Derivate des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{12}$, entspricht die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ und es ist als ein hydrürtes und vierfach hydroxylirtes Chinon dieses Kohlenwasserstoffes aufzufassen.

R. H. Chittenden und J. S. Ely (4) haben Untersuchungen angestellt über die Alkalinität und diestatische Wirkung des *menschlichen Speichels.* Dieselben haben ergeben, dafs 1) der Grad der alkalischen Reaction beim Speichel verschiedener Individuen schwanken kann, dafs in der Mehrzahl der Fälle aber die Schwankungen nur sehr unbedeutend sind; dafs 2) der von demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten secernirte Speichel innerhalb gewisser Grenzen einen constanten Grad von Alkalinität besitzt und dafs 3) die diastatischen Wirkungen des Speichels verschiedener Individuen nicht parallel gehen mit dem verschiedenen Gehalt an Alkali; daraus geht hervor, dafs die Aenderungen in der Alkalinität in so niederen Grenzen liegen, dafs durch sie die diastatische Wirkung des Speichels nicht beeinflufst wird.

C. A. Ewald (5) hat Untersuchungen über Berthelot's (6) „Coëfficent de partage" und über das Vorkommen von *Milchsäure und Leucin im Magen* ausgeführt. Er hat diesen Werth für einige Säuren anders gefunden, als Berthelot. Für die Bestimmung dieses Werthes im Magensaft eignet sich die von Richet (7) angewendete Methode der Titrirung mit

(1) Ber. 1883, 2169. — (2) JB. f. 1871, 1120; f. 1872, 842. — (3) JB. f. 1866, 646. — (4) Am. Chem. J. 4, 329. — (5) Ber. 1883, 251; Arch. pathol. Anat. 90, 333. — (6) JB. f. 1869, 48. — (7) JB. f. 1878, 995.

Kalkwasser und Phenolphtaleïn nicht, weil Eiweiſskörp
Peptone freie Säuren locker binden. Ewald kommt auf
Seiner Untersuchungen zu dem Resultate, daſs die Mil
im normalen Magensafte fehlt und das Product einer ab
Gährung ist, *Leucin* und *Tyrosin* entstehen im Magen
der Verdauung; die von Richet (1) angenommene Se
einer Leucin-Chlorwasserstoffsäure leugnet Ewald.

E. Edinger (2) hat die *Reaction der lebenden*
schleimhaut untersucht. Er fand saure Reaction in der
zahl der Magendrüsen während der Verdauung, nicht im H
zustande. Die saure Reaction betrifft nicht immer, aber m
die ganze Dicke der Schleimhaut und findet sich auch im P
welcher nach Heidenhain alkalisches Secret liefert.
einstimmend mit Lieberkühn fand Er auch das *P*
und die graue Substanz des Gehirns, sowie die Retina
reagirend. Als Reagens diente die purpurrothe gesättig
sung von Alizarin in 10 procent. Natronlauge, welche
Säuren goldgelb gefällt wird. Die Lösung wurde den T
in eine Vene eingespritzt.

A. Herzen (3) hat den Einfluſs der *Milz* auf die I
des *Trypsins* und den Rückschlag des Trypsins zu *Z*
unter dem Einflusse der *Kohlenoxydvergiftung* studirt.
Schiff (4) bildet die Milz während der Verdauung ein Fe
welches das Zymogen des Pankreas in wirksames *Trypsi*
führt. Die zur Stütze dieser Hypothese ausgeführten Ve
von Herzen ergaben Folgendes: Pankreasinfuse von
Stunden nüchternen Hunden wirkten nicht verdauend, a
das Milzinfus eines in der sechsten bis siebenten Stun
Verdauung getödteten Hundes beigemischt wurde, lös
Flüssigkeit kräftig Fibrin und Eiereiweiſs. Das Milzinf
nüchternen Hunden war wirkungslos. Die Infuse ware
spontane Umwandlungen zu verhindern, mit Glycerin od

(1) JB. f. 1878, 995. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 24
1883, 247. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **30**, 295; Ber. 1883, 1
(4) Schweiz. Zeitschr. wissensch. Med. 1862.

5 procent. Borsäurelösung bereitet. Thiere, welche durch Kohlenoxyd getödtet sind, haben wenig oder gar kein Trypsin im Pankreas, statt dessen scheint Zymogen vorzuliegen, weil Sauerstoffdurchleitung meistens Bildung von Trypsin bewirkt. Andere Fermentwirkungen werden durch Kohlenoxydvergiftung nicht gestört, Kohlensäurevergiftung ist ohne Wirkung auf die Fermente.

N. A. Bubnow (1) untersuchte den Einflufs des *Eisenoxydhydrates* und der *Eisenoxydulsalze* auf künstliche *Magenverdauung* und Fäulnifs mit *Pankreas.* Bei geringem Zusatz von Eisenoxydhydrat zum Magensaft geht die Auflösung des Fibrins in gleicher Weise vor sich, wie in dem reinen Magensaft, ein grofser Zusatz von Eisenoxydhydrat verlangsamt die Auflösung des *Fibrins* bedeutend. Eisenchlorür in der Menge von 1 Proc. dem Magensaft zugesetzt, verlangsamt die Auflösung des Fibrins, noch auffallender ist diese Wirkung bei einem Zusatze von 5 Proc. Eisenchlorür; ganz ähnlich verhält sich der Eisenvitriol. Auf die Fäulnifs des Fibrins mit Pankreas übt das Eisenoxydhydrat, in welcher Menge es auch zugesetzt wird, keinen Einflufs; bei Zusatz von 5 Proc. Eisenchlorür oder Eisenvitriol traten fast nur Producte der reinen fermentativen Wirkung des Pankreatins auf, während in den Controlproben (ohne Zusatz von Eisensalz) alle Producte einer deutlich ausgesprochenen Fäulnifs sich vorfanden. Ein Zusatz von 5 Proc. Eisenvitriol hemmte die Entwicklung niederer Organismen in hohem Grade, 5 Proc. Eisenchlorür unterbrachen ihre Entwicklung fast vollständig, Zusatz von 1 Proc. der beiden Eisensalze wirkte auf die Entwicklung der niederen Organismen nur wenig hemmend. Es war die Wirkung der Eisenverbindungen auf das Leben der niederen Organismen die einzige Ursache der beobachteten Erscheinungen; wenn eine Eisenverbindung ihr Leben paralysirte, so ergaben sich keine Fäulnifsproducte; wenn jedoch die Eisenverbindung ihr Leben nicht wesentlich alterirte, so entwickelten sich ungestört alle Fäulnifsproducte. Durch specielle

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 315.

Versuche an Hunden wurde noch nachgewiesen, dafs bei Einführung von Eisenoxydhydrat in den Gastrointestinaltractus gleich nach der Tödtung des Thieres unzweifelhaft das Vorhandensein von Eisenoxydulsalzen in der ganzen Ausdehnung des Tractus nachzuweisen ist und zwar im Magen am wenigsten, und um so mehr, je weiter wir uns vom Magen entfernen.

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

J. A. le Bel (1) bestimmte die Menge von *Amylalkohol* in *Gährungsflüssigkeiten* auf die Weise, dafs Er zunächst von 50 Litern *Most* die alkoholischen Theile abdestillirte und später die wässerigen Fractionen, auf welchen Tropfen von Amylalkohol schwammen, rectificirte, welche letztere man danach mit dem Scheidetrichter sammelt. Endlich fügt man den ersteren Fractionen den vierten Theil ihres Volumens an Wasser hinzu und fractionirt von Neuem, wonach abermals ölige, abzuhebende Schichten sich bilden. — Gleichfalls kam Er zur Ueberzeugung, dafs die natürlichen Moste (auch *Bier*) viel mehr höhere Alkohole enthalten als die aus reinem Zucker bereiteten Gährungsflüssigkeiten.

Im Anschlufs an die Untersuchungen von König (2) über die Gährung des weins. Ammons, sowie die von Fitz (3) über Spaltpilzgährungen hat Agostino Vigna (4) die Wirkung der in einer Lösung von *Ammontartrat* (bei Gegenwart der nöthigen Nährsalze) sich bildenden *Bacterien* auf *Glycerin* untersucht. Durch Hinstellen einer mit Brunnenwasser auf 40 Liter gebrachten Lösung von 2200 g Glycerin, die vorher mit verdünnten wässerigen Lösungen von 22 g Kaliumphosphat und 44 g Ammoniumtartrat versetzt und endlich mit etwas Calciumcarbonat sowie einigen ccm von gährender Ammoniumtartrat-

(1) Compt. rend. 96, 1368. — (2) JB. f. 1881, 1139. — (3) JB. f. 1882, 1249. — (4) Gazz. chim. ital. 13, 293; Ber. 1883, 1488.

lösung (1) versehen wurde, erhielt Er (bei 20 bis 25°, während zweier Monate) eine langsame, aber regelmäſsige Entbindung von Kohlensäure und Wasserstoff. Aus dem nach Beendigung der Gasentbindung ferner gewonnenen, später über Potasche rectificirten Destillat lieſsen sich 270 g Rohalkohol : ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem *Butylalkohol* (196 g, also 9 Proc. des verwendeten Glycerins) gewinnen. Hiernach scheint zur Darstellung des letzteren die Vergährung des Glycerins nach obiger Art die vortheilhafteste Methode zu sein.

Dehérain und Maquenne (2) untersuchten die Einwirkung der *Ackererde* auf *Zucker* resp. die Gährung derselben mit diesem; und zwar in Erinnerung der Thatsache, daſs die Erde im Stande ist, die Reduction von Nitraten zu Nitriten (3) vorzunehmen. Sie lieſsen bei 35 bis 40° 1 kg Zucker mit gleichen Theilen Gartenerde sowie Kreide unter Hinzufügung von 30 Litern Wasser vergähren, wodurch nach ungefähr einem Monat der Zucker unter Entbindung von fast reinem Wasserstoff (gemischt mit ein wenig Kohlensäure) verschwand. Durch Destillation und Rectification der gewonnenen Lösung erhielten Sie geringe Mengen von Aethylalkohol und noch geringere höherer Alkohole, dagegen durch Destillation des Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol gröſsere von Aethern der *Essigsäure* und *Buttersäure* (je 100 ccm) nebst wenig *Propionsäureäther* (25 ccm). Hiernach gehört das vorherrschende *Ferment* der Ackererde zu der Reihe der Buttersäurefermente (4).

F. Hoppe-Seyler (5) bewies, daſs die von Popoff (6) bereits vermuthete Thatsache, *Cellulose* könne durch Fermente des *Cloakenschlamms* in Kohlensäure und *Methan* umgewandelt werden, richtig sei. Er lieſs reine Cellulose (Filtrirpapier) in einem verschlossenen Gefäſse mit geschlämmtem Cloakenschlamm in Berührung, wodurch Er bei Zimmertemperatur einen regelmäſsigen Gasstrom, bestehend aus etwas über 50 Vol.-Proc. Kohlensäure, 45

(1) JB. f. 1881, 1139. — (2) Compt. rend. **97**, 803. — (3) JB. f. 1882, 1421. — (4) Tieghem, JB. f. 1879, 1017; siehe auch diesen JB.: Springer, S. 1508. — (5) Ber. 1883, 122. — (6) JB. f. 1875, 821.

Vol.-Proc. Sumpfgas und wenigen Proc. Wasserstoff, erhielt. –
wahrscheinlich erfolgt diese *Cellulosegährung* in grofsem
stabe an der Erdoberfläche, da das betreffende Ferment s
jedem Schlamme, der organische Stoffe enthält (Acker-, Wi
Walderde) vorfindet.

Unter dem Titel „*Cellulosegährung*" hat H. Tappein
Seine (2) Versuche über die Celluloseverdauung fortgesetz
den Versuchen dienten dickwandige Flaschen mit eingerieb
Stöpsel, die mit der Cellulose bis nahe an den Hals gefüll
Kochtemperatur vorgewärmt, sodann fest verschlossen, mit
Leinwandkappe (welche mit sehr dicken Lagen Baumwoll
füttert war) versehen und endlich drei Stunden auf 110 bi
im Dampftopfe erhitzt wurden. Nach der Herausnahm
dem Erkalten der Flaschen liefs Er vorsichtig durch di
gesetzte Kappe resp. Baumwolle Luft in dieselben ein, in
sie danach, setzte sofort ein Gasentbindungsrohr auf und b
sie in einen Thermostaten von 38 bis 40°. – Läfst ma
vorstehende Art einprocentige neutrale Fleischextractlösun
gereinigte Baumwolle oder Papierbrei suspendirt enthält
welche mit etwas Inhalt vom Pansen inficirt wurde, gähre
erhält man neben Kohlensäure und Spuren von Schwefelwasse
(zusammen etwa 77 bis 85 Proc.) hauptsächlich *Sumpfga*
bis 23 Proc.); und zwar derart, dafs im Anfange der Gä
die gröfsere Menge Kohlensäure mit der geringeren Sum
auftritt, gegen Ende das umgekehrte Verhältnifs sich ein
Anfangs ist dasselbe $CH_4 : CO_2 = 1 : 7,2$, zum Schlufs = 1
wobei mindestens 50 Proc. oder fast sämmtliche Cellulose
braucht ist. Aufser den Gasen entstehen bei der Gährung
Acetaldehyd sowie Fettsäuren, von denen mit Sicherheit *E*
säure, *Propionsäure* und *Buttersäure* nachgewiesen wurden;
sämmtlichen Stoffe finden sich auch im Verdauungskanal
Pflanzenfresser (in den Vormägen der Wiederkäuer,
Dickdarm des Pferdes und der Wiederkäuer), wonach in

(1) Ber. 1888, 1734. — (2) JB. f. 1882, 1202, wo, wie im betreff
Original, W. Tappeiner fälschlich statt H. Tappeiner steht.

selben eine ganz gleiche Gährung verläuft (1). — Macht man die einprocentige Fleischextractlösung schwach alkalisch, so erhält man statt des Sumpfgases *Wasserstoff*, und das Gleiche findet statt, wenn man 1) die Lösung nach dem Verdünnen mit einem gleichen Theile Wasser mit Nägeli'scher Nährflüssigkeit (0,2 g secundäres Kaliumphosphat, 0,04 g Magnesiumsulfat, 0,02 g Chlorcalcium, auf 100 g) versetzt, sowie 2) die oben genannten Salze auf 100 g Wasser vertheilt und a) mit 0,35 g Ammoniumacetat, b) mit 0,3 g Acetamid und c) mit 0,6 g Asparagin vermischt. Das Verhältniſs von Kohlensäure + Schwefelwasserstoff zu Wasserstoff war in einem solchen Versuche für 1/2 procent. Fleischextractlösung = 55,39 : 42,71; für Asparaginlösung = 86,47 : 5,73; für Acetamidlösung = 78,14 : 13,68. Von anderen flüchtigen Bestandtheilen traten auf: Aldehyd, die oben erwähnten organischen Säuren, ein *Alkohol* (wahrscheinlich Aethylalkohol) und vielleicht *Furfurol*. Hiernach können also ganz unerhebliche Aenderungen in der Zusammensetzung der Gährflüssigkeit eine wesentliche Verschiedenheit der austretenden Gase bedingen; wobei zu bemerken ist, daſs morphologische Unterschiede der bei der Gährung betheiligten Bacterien nicht aufgefunden wurden. — Auch durch Vergährung von *Wiesenheu* unter einer wässerigen Schicht entsteht neben Kohlensäure (51,53 Proc.) Wasserstoff (44,58 Proc.).

Derselbe (2) untersuchte die *Sumpfgasgährung*, wie sie sich im Schlamme der Teiche, Sümpfe und Cloaken vollzieht, näher. Er constatirte, daſs dieser Schlamm allerdings Organismen enthält, welche *Cellulose* vergähren können; auch traten bei den entsprechenden Versuchen die gleichen Erscheinungen auf, welche oben bei der Cellulosegährung mit Panseninhalt beobachtet wurden. Baumwolle, die mit neutraler einprocentiger Fleischextractlösung versetzt war, lieferte mit dem Schlamme Sumpfgas (13,07 Proc. auf 81,81 Proc. Kohlensäure + Schwefelwasserstoff neben 4,89 Proc. Wasserstoff); während solche, die mit der Fleischextractlösung und auſserdem (zu gleichen

(1) JB. f. 1882, 1202. — (2) Ber. 1883, 1740.

Theilen der letzteren) mit Nägeli'scher Salzlösung (oben) versetzt war, hauptsächlich Wasserstoffgas (51,68 Proc. auf 48,05 Proc. Kohlensäure + Schwefelwasserstoff, sowie nur 0,18 Proc. Sumpfgas) entwickelte. Hiernach sind die im Schlamme der Teiche und Sümpfe vorkommenden Organismen wirklich die gleichen als die im Verdauungskanale der Pflanzenfresser vorhandenen (s. oben). — Auch einprocentige *Fleischextractlösung* allein, welche mit etwas Schlamm inficirt worden war, zeigte nach einer Woche etwa eine Gährung, die der obigen Sumpfgasgährung durchaus ähnlich war (Verhältnifs von Kohlensäure zu Sumpfgas nach Ende der ersten Woche gleich 1 : 3,1; in der dritten Woche gleich 1 : 3,6). — In ähnlicher Weise wie Fleischextract wird *Eiweifs* vom Schlamme vergährt (Kohlensäure : Sumpfgas = 1 : 1,7 bis 1 : 2,0). Der *Cloakenschlamm* selbst vergährt bei 40° unter Bildung von Kohlensäure und Sumpfgas im Verhältnifs von 1 : 2,9.

G. Chicandard (1) kam in einer Abhandlung über *Brotgährung* zu folgenden Schlüssen : 1) dieselbe besteht nicht in der Hydratation von Stärkemehl und nachfolgende alkoholische Gährung; 2) sie wird auch nicht durch einen Saccharomyces bedingt; 3) sie besteht im Gegentheil in einer Umwandlung eines Theiles der unlöslichen *Albuminoïde* des Glutens zunächst in lösliche, sodann in *Peptone*; 4) das Stärkemehl wird nur durch das Backen modificirt, welches in gröfserer Menge „lösliche" Stärke bildet und in kleinerer Dextrin; 5) endlich ist das Agens der Brotgährung eine Bacterie, die sich in der Pasta normal entwickelt und deren Entwickelung durch die Bierhefe lediglich beschleunigt wird. — Gegenüber vorstehenden Sätzen wendete V. Marcano (2) ein, dafs allerdings die *Brotbereitung* (in Venezuela) insofern eine Art Gährung des Mehles sei, als man zu Anfang in der Brotpasta *Erythrodextrine* (3) und später, im Augenblick, in welchem man sie in den Ofen bringt, *Archroo* —

(1) Compt. rend. **96**, 1585; Monit. scientif. [3] **13**, 927. — (2) Compt. rend. **96**, 1733. — (3) JB. f. 1878, 924.

dextrine(1) habe. — Moussette (2) machte ferner geltend, dafs Er allerdings bei der Brotbereitung eine alkoholische Gährung annehmen müsse, weil er in der That im Jahre 1854 in den aus den Bäckereien abziehenden Dämpfen resp. der auf die Art gesammelten Flüssigkeit *Alkohol* gefunden habe (1,6 Proc. neben 0,06 Proc. Essigsäure und sehr wenig Ammoniak). Dies constatirte später auch V. Marcano (3), welcher direct die mit Sauerteig versetzte Brotmasse, kurz bevor sie in den Ofen kommen sollte, destillirte; in dem Sauerteig selber fand Er auf die Art pro Kilo 52,7 ccm Alkohol. Im Uebrigen beobachtete Er (4) im Sinne von Chicandard, dafs (in Venezuela) die Brotbereitung wirklich unter Bacterienwirkung vor sich gehe. — Durch besondere Züchtungsversuche wies endlich L. Boutroux (5) nach, dafs ohne Zusatz geeigneter Substanzen in einem Sauerteig selbst nach acht Tagen ein alkoholisches Ferment (Saccharomyces) nicht aufzufinden war (also im Sinne von Chicandard). Indefs stellte Er im Gegensatz zu Letzterem fest, dafs dennoch die Hefe einen Antheil an der Brotbereitung habe, wenn auch erst in secundärer Weise. Die Hauptgährung in der Brotmasse ist mithin eine „Peptongährung", die spätere eine alkoholische. — Gegen vorstehende Einwände antwortete G. Chicandard (6) in einem späteren Artikel. Weil in Venezuela dem Brotteige Maisdecoct hinzugefügt werde, sei es begreiflich, dafs Marcano darin Dextrine gefunden habe. Das Entstehen von alkoholischen Dämpfen beim Backen (Moussette) ferner rühre nicht von einer alkoholischen Gährung des Mehles sondern *Klebers* her. Gegenüber Boutroux endlich führte Er einen Versuch an, welcher die Annahme selbst einer secundären alkoholischen Gährung des Mehles als unzulässig erweist. Er fand nämlich, dafs bei der Vergährung eines Gemenges von Mehl und Dextrose mittelst Bierhefe die Menge der Dextrose selbst nach 7 Tagen unverändert blieb. Hiernach würden also

(1) JB. f. 1878, 924. — (2) Compt. rend. **96**, 1865. — (3) Compt. rend. **97**, 1070. — (4) Compt. rend. **96**, 1733. — (5) Compt. rend. **97**, 116. — (6) Compt. rend. **97**, 616.

die Hefezellen allmählich in der Brotmasse zerstört und würde somit Alkoholgährung überhaupt nicht stattfinden können.

A. Fitz (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Spaltpilzgährungen* fortgesetzt. Zur Reinkultur diente ein Spaltpilz aus einem Gährversuch mit *glycerins. Calcium*, bei welchem als Rohaussaat ein wenig Kuhexcremente angewendet war. Durch diesen Spaltpilz sind vergährbar : *Zucker, Milchzucker, Mannit, Dulcit* und glycerins. Calcium ; während nicht vergohren werden : Glycerin, Erythrit, milchs., äpfels., weins. und citronens. Calcium. Aus *glycerins. Calcium* wurden neben etwas Alkohol erhalten (100 g während 9 Wochen, mit Salmiak als Nährstoff) : Ameisensäure, Essigsäure und *Bernsteinsäure*, während aus Mannit hauptsächlich Aethylalkohol neben Ameisensäure und Essigsäure sowie eine kleine Menge Bernsteinsäure entstand. — Der Spaltpilz selbst ist 0,9 bis 1 Mikromm. breit, in der Regel 2 bis 2,5 Mikromm. (ausnahmsweise bis 3 Mikromm.) lang. Das Temperaturoptimum für seine Wirksamkeit scheint zwischen 37 und 40° zu liegen; die Grenze seiner Vermehrungsfähigkeit liegt bei 45 bis 45,5°; zwischen 55,5 und 56,1° stirbt er ab. Seine gährungserregende Fähigkeit wird im Uebrigen in gleicher Weise wie beim Bacillus butylicus (3) durch Kultur bei reichlichem Sauerstoffzutritt in auffallendster Weise abgeschwächt.

In einer wesentlich gegen Baumann [dieser JB. Thierchemie (aromatische Substanzen des Thierkörpers) S. 1442] gerichteten polemischen Abhandlung haben E. und H. Salkowski (4) sich mit Versuchen über die Entstehung der Homologen der *Benzoësäure* bei der *Fäulnifs* befafst. Sie fanden gegenüber der Ansicht von Baumann, wonach Phenylamidopropionsäure die Muttersubstanz der aus dem *Eiweifs* erhaltenen Phenylessigsäure sei, dafs *Tyrosin* bei der Fäulnifs eine nicht unerhebliche Quantität *Hydrozimmtsäure* bildet; es ist daher à priori anzunehmen, dafs auch aus dem Tyrosin von faulendem Eiweifs das gleiche Product entstehe, sowie, dafs das Auftreten der

(1) Ber. 1883, 844. — (2) JB. f. 1882, 1249. — (3) Daselbst. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 450.

Phenylessigsäure bei dieser Fäulnifs (1) von besonderen, diese begleitenden Umständen herrühre. Jene Säure (Hydrozimmtsäure) liefs sich auf die Weise gewinnen, dafs 10 g Tyrosin mit 5 Litern Leitungswasser übergossen (in welchem 25 g weins. Natron-Kali, 1 g saures phosphors. Kalium und 0,6 g krystallisirtes Magnesiumsulfat aufgelöst war), mit Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, mit 2 ccm faulender Fleischflüssigkeit (aus gehacktem Fleisch, das 24 Stunden lang bei 40° mit alkalisirtem Wasser gestanden hatte) inficirt und 13 Tage hindurch in einer grofsen Stöpselflasche bei 40° hingestellt wurden. Letztere hält man in den ersten Tagen offen, später indefs verschlossen, unter häufigem Schütteln. Das Rohproduct wird danach zunächst ohne Säurezusatz abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol versetzt, der alkoholische Auszug verdunstet, mit Aether ausgeschüttelt, die durch Verdunsten des letzteren erhaltene rohe Säure ins Natronsalz überführt, dieses mit ein wenig Chlorbaryum (zur Entfernung von Spuren höherer flüchtiger Fettsäuren) versetzt, das alkalische Filtrat nochmals mit Aether geschüttelt, zersetzt und die Säuren abermals in letzterem gelöst. Man verdunstet nunmehr die Lösung, destillirt den Rückstand im Dampfstrome, nimmt das Destillat in Aether auf, treibt diesen ab und fractionirt bis zum Siedepunkt 270°. Die so gewonnene *Hydrozimmtsäure* schmolz bei 49°.

C. Raimondi (2) empfahl das *Naphtalin* als Antisepticum, namentlich in der Chirurgie bei der Behandlung von Geschwüren, Wunden u. s. w. (3).

F. Reverdin (4) berichtete über die antiseptischen Eigenschaften des *Resorcins* (5), welches in 1 procentiger Lösung die Alkoholgährung, in 1,5procentiger die Fäulnifs und in 2- bis 5procentiger die Milchsäuregährung verhindert. — Ueber das von Ihm (4) dargestellte *Phenoresorcin* wurde bereits berichtet (6).

(1) JB. f. 1879, 873. — (2) Rev. chim. med. farm. **1**, 290. — (3) Vgl. E. Fischer: Wirk. des Naphtalins, Berl. Klin. Wochenschr. 1881 u. 1882 (in den JB. nicht übergegangen). — (4) Monit. scientif. [3] **13**, 296. — (5) Vgl. auch JB. f. 1880, 1341. — (6) JB. f. 1882, 1259.

E. C. Hansen (1) lieferte eine ausführliche Untersuch über die Physiologie und Morphologie der *alkoholischen mente*, welche in den Rahmen dieses Berichtes nicht pafst. behandelte die Ascosporen bei den Saccharomyces, die Tor Pasteur's und die Krankheiten des *Bieres*, hervorgeru durch alkoholische Fermente; namentlich die „*Biertrübu* welche aus einem klaren Bier bei wenig erhöhter Tempera namentlich Zimmertemperatur, erzeugt und die wesentlich du drei Hefenfermente : Sacch. cerevisiae, Sacch. Pastorianus und Sacch. ellipsoideus II bedingt wird.

A. Springer (2) gab in einer vorläufigen Mittheil an, dafs Er bei der Umwandlung von *Nitraten* in *Nitrite* durch spontane oder Gährung mit Hefe sowie Urin im *Tab* absud Mikroorganismen gefunden habe, welche mit einer der Mikrozymen Bechamp's (4) : *Mykrozyma cretae* gr Aehnlichkeit aufweisen. Diese Mikroorganismen besitzen gr Beweglichkeit mit einer windenden Art, so dafs sie häufig ei völligen Ring bilden. Obschon sie sonst zu den Anaërobien zählt werden könnten, sind sie doch durch Luft nicht zu tödt bei 120° sterben sie indefs.

D. Cochin (5) untersuchte das Verhalten der *Bierh* bei Abschlufs und Zutritt von Luft; Er fand, dafs im erste Falle aus einer Lösung von Zucker dieser durch die Hefe grofser Menge absorbirt wird, sodafs dadurch eine Verdünnu der Lösung eintritt, während diese bei Zutritt der Luft Gegentheil sich gleichmäfsig unter die Zellen vertheilt. E in ausgekochtes Wasser eingerührte, mit Oel überschicht Hefe hatte ihre Permeabilität für Zucker noch nicht n 8 Tagen eingebüfst, während eine Gährung kaum eingetre war. Die Hefe erschien asphyktisch; aber die derart mit Zuc beladenen Zellen lassen diesen bei nunmehrigem Zutritt Luft reichlich vergähren, wogegen dieselben (mit Zuckerlösu

(1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1883, 102 Seiten. — (2) Chem. J. **4**, 452. — (3) JB. f. 1882, 1236, 1421. — (4) JB. f. 1871, 831 (5) Compt. rend. **96**, 852.

übergossen) bei anfänglichem Zutritt von dieser zwar sogleich eine Gährung, indefs keine reichliche, veranlassen. Eine Hefe, welche die Absorptionsfähigkeit durch Endosmose für Zucker eingebüfst hat, ist wahrscheinlich nicht mehr im Stande, denselben in Alkohol zu verwandeln.

A. Baginsky (1) constatirte das Vorkommen des *Labferments* in den *Pflanzen : Artischoke, Ficus carica, Carica Papaya,* sowie ferner im *Dünndarm.* Er beobachtete sodann, dafs das Ferment die Gerinnung der *Milch* am raschesten zwischen 35 und 50° (10 ccm in 40 bis 30 Secunden) bewirkt; bei 60° scheint die Wirkung desselben völlig aufgehoben zu werden; wenigstens trat auch nach 5 Minuten eine Gerinnung der auf diese Temperatur erhitzten Probe nicht ein. Versuche über den Einflufs von *Fäulnifsfermenten (bacterien*haltigen Flüssigkeiten) auf die Labwirkung gaben keine bestimmten Resultate, doch scheint es, als ob letztere durch jene herabgemindert werde. — Derselbe erwies auch das Vorkommen von *Pepsin* in der Dünndarmschleimhaut und allgemein überhaupt da (im *Thierkörper),* wo Labferment sich nachweisen läfst; erstere Verbindung wird unter dem Einflusse von Fäulnifsfermenten in relativ kurzer Zeit völlig vernichtet. — *Trypsin* (aus Rinderpankreas, durch Zerreiben mit Sand, Abpressen und Fällen des Colirten mit Alkohol) zerstört schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit des Labferment; im Uebrigen wird die Wirkung des ersteren von Pepsin in saurer Lösung aufgehoben, nicht aber die des Pepsins von Trypsin.

A. Sheridan Lea (2) berichtete über ein in den Samen von *Withania coagulans* vorkommendes, dem *Lab* durchaus ähnliches *Ferment.* Man erhält dasselbe aus jenen, sorgfältig von den umhüllenden Kapseln u. s. w. gereinigten Samen durch Ausziehen mit einem gleichen Vol. Wasser, entweder allein, oder mit 5 Proc. Chlornatrium oder 2 Proc. Chlorwasserstoffsäure oder 3 Proc. Natriumcarbonat versetzt; am vortheilhaftesten aber mittelst der Salzlösungen. Es zeigte sich nämlich,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 209. — (2) Che[illegible] 8, 261.

dafs der durch die Chlornatrium- oder Sodalösung bereitete Auszug der Samen die *Milch* (bei 38°) viel rascher als der rein wässerige oder saure coagulirt; besonders wurde constatirt, dafs diese coagulirende Wirkung nicht etwa auf die Weise zu Stande komme, dafs in der Milch durch den Auszug Säure erzeugt werde, da letzterer (im neutralen Zustande) völlig neutrale Klümpchen von Caseïn aus der neutralen Milch abscheidet. Alkohol fällt das Ferment unverändert aus seinen Lösungen, welches danach wieder in Auflösung erhalten und zur Caseïnbildung benutzt werden kann; auch in Glycerin ist es löslich, so dafs sich dieses wie die obigen Flüssigkeiten gleichfalls zum Ausziehen der Samen eignet. Uebrigens scheint zur *Käse*bereitung das neue Ferment doch wenig dienlich zu sein, weil es von dunklen Farbstoffen, womit es behaftet ist, in keiner Weise, es sei denn mit Verlust seiner Wirksamkeit, befreit werden kann. Der damit dargestellte Käse ist zwar ziemlich weifs, hingegen sind die Molken braun gefärbt.

E. Marchand (1) lenkte die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen von *Organismen* im *Wasser*, welche nicht mikroskopisch, daher mit blofsem Auge sichtbar sind. Um sie jedoch zu erkennen, mufs man das Glas, in welchem das betreffende Wasser sich befindet, mit schwarzem Papier umgeben, in welches zwei rechtwinkelig zu einander stehende Oeffnungen geschnitten sind. Durch die eine der letzteren dringt das Licht, die andere dient zum Hindurchsehen. Auf die Weise ist es möglich, die Körperchen deutlich zu unterscheiden, welche im Uebrigen durchsichtig sind und das Licht ähnlich dem Wasser brechen. Einige bilden mit Wasser oder Gas gefüllte Zellchen, andere zeigen Scheibchen; sie besitzen eine gröfsere Dichte als Meerwasser (1,026), welches davon Myriaden enthält, widerstehen verdünnten Säuren und Alkalien und scheinen nicht nur in allen natürlichen Wässern, sondern auch im destillirten Wasser vorzukommen. Obschon sie ungefähr 2 mm Durchmesser haben, sind sie wegen ihrer Geschwindigkeit doch im Stande, durch

(1) Compt. rend. **97**, 49; siehe auch daselbst, 279.

die Poren eines Filters zu gehen. — Er glaubt, dafs diese Körperchen eine Rolle bei der Reinigung *fauliger Wasser* bilden, da letztere durch den Sauerstoff der Luft nicht direct, sondern mit Hülfe des Lebensprocesses ersterer von ihren septischen Keimen befreit würden. — In Bezug auf vorstehende Mittheilung macht A. Certes (1) eine Prioritätsreclamation.

Ein Aufsatz von P. Giacoso (2) über die septischen Keime der *Luft* in grofsen Höhen hat lediglich biologisches Interesse. Er fand daselbst die gewöhnlichen *Schimmelpilze* (Mucor, Penicillium, Leptospora) ebenso verbreitet als an der Erdoberfläche.

In einer Abhandlung über die Abnahme der Giftigkeit der *Pest-Bacterien* unter dem Einflusse *antiseptischer* Substanzen haben Ch. Chamberland und E. Roux (3) constatirt, dafs die Hinzufügung von $^1/_{400}$ (aber nicht weniger) *Phenol* zu einer inficirten Kalbfleischbrühe völlig die Vermehrung der Bacterien aufhebt (in einem Zeitraum von 48 Stunden). Auch *Kaliumdichromat* bewirkt einen gleichen Effect und zwar schon bei Hinzufügung von $^1/_{1000}$ bis $^1/_{1700}$ zur obigen Bouillon. Geringere Dosen von beiden Verbindungen ($^1/_{500}$ Phenol sowie $^1/_{1700}$ Dichromat) tödten die Sporen zwar nicht bald und völlig, schränken aber deren inficirende Wirksamkeit erheblich ein und zwar nicht nur vorübergehend. Ferner geht aus Ihren Untersuchungen hervor, dafs die antiseptische Dosis für die Bacterien verschiedener Infectionsstoffe erheblich schwanken kann und endlich, dafs auf verschiedene Thiere (Kaninchen, Meerschweinchen, Hammel) die gleiche septische Flüssigkeit sehr verschieden wirkt, so dafs einige dadurch getödtet, andere nur krank werden, andere unberührt bleiben; auf welche Specialfälle hier indefs nicht näher eingegangen werden kann.

(1) Compt. rend. **97**, 123. — (2) Rev. chim. farm. **1**, 41. — (3) Compt. rend. **96**, 1088.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

Schucht (1) hat Untersuchungen mitgetheilt über die *elektrolytische Abscheidung* von *Metallen* als *Superoxyde* (2). Werden die Lösungen von *Blei-*, *Thallium-*, *Silber-*, *Wismuth-*, *Nickel-* und *Kobaltsalzen* zwischen Platinelektroden durch den galvanischen Strom zersetzt, so scheidet sich, neben Metall an der negativen Elektrode, das Oxyd an der positiven ab (2); *Mangan* fällt nur als Superoxyd. Das Verhältniſs zwischen der fallenden Menge Metall und Superoxyd ist kein constantes, sondern abhängig von der Menge des am positiven Pole auftretenden Ozons. In sauren Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich mehr Ozon und daher mehr Superoxyd, als in alkalischen Flüssigkeiten und bei höherer Temperatur. Aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) schied der galvanische Strom unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit von 0° 3 ccm, bei 50° nur 0,17 ccm Ozon ab (3). — Das *Blei* fällt bei Anwesenheit von mindestens

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 485. — (2) Vgl. Luckow, JB. f. 1869, 905; f. 1880, 1139; A. Riche, JB. f. 1878, 1062; A. Classen, JB. f. 1881, 1151 ff.; Schucht, JB. f. 1880, 1148. — (3) Dasselbe wurde durch Ein-

10 Proc. freier Salpetersäure vollständig als Superoxyd aus (1). Zur Bestimmung des Bleigehaltes reducirte Er das getrocknete Superoxyd durch Erhitzen in einem Strome schwefliger Säure, oder durch Glühen mit schwefligs. Ammon und wog als Bleisulfat. Das bei 30 bis 40° und über Schwefelsäure getrocknete Superoxyd enthält noch variable Mengen von Wasser; bei viel freier Salpetersäure ist der Wassergehalt des elektrolytisch gefällten Bleioxyds ein geringer, bei wenig ein verhältnifsmäfsig hoher; bei viel freiem Alkali ein verhältnifsmäfsig hoher, bei wenig ein geringer. — Das *Thallium* fällt aus salpeters. Lösung, je nach der Menge der freien Säure entweder nur als Sesquioxyd, oder in geringen Mengen als Metall, aus alkalischen als Sesquioxyd und Metall. Durch Glühen kann das Oxyd in die Verbindung Tl_2O übergeführt und als solche gewogen werden. — Aus *Silbersalzlösungen* wird nur dann in geringer Menge *Silbersuperoxyd* abgeschieden, wenn sie viel freie Salpetersäure oder Nitrate enthalten und concentrirt sind. Das Silbersuperoxyd bildet kleine, dunkel glänzende Octaëder, welche beim Erhitzen auf 110° unter schwacher Verpuffung Sauerstoff entwickeln, durch Glühen in metallisches Silber übergehen und sich in Ammoniak unter Stickstoffentwickelung lösen. Die Krystalle halten salpeters. Silber, Wasser und freie Salpetersäure eingeschlossen; im Mittel enthielten sie 95,96 Proc. Ag_2O_2. — *Wismuthsalzlösungen* erleiden durch die Einwirkung des elektrischen Stromes eine Zersetzung in Metall und Wismuthsäure; *Nickel* und *Kobalt* werden aus ammoniakalischer Lösung in geringen Mengen als Sesquioxyde abgeschieden, deren Bildung durch einen Ueberschufs von Ammoniak verhindert wird. — *Mangan* wird aus seinen Lösungen nur als Superoxydhydrat (2) ausgeschieden. In sehr verdünnten, stark salpetersauren Lösungen wird es vollständig in Uebermangansäure übergeführt. Zur Bestim-

leiten in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligs. Natrons bestimmt. — (1) Vgl. Luckow, JB. f. 1869, 905. — (2) $MnO_2 . H_2O$; wirkt der elektrische Strom nach erfolgter Ausfällung weiter ein, so wird dem Superoxydhydrat Wasser entzogen.

mung des Mangans im elektrolytisch gefällten Superoxyd glüht man stark in der Platinschale und wägt als Mn_3O_4. — *Selen* und *Tellur* werden aus sauren und aus alkalischen Lösungen durch den Strom sehr leicht reducirt.

F. Tenney (1) stellte ebenfalls einige Experimente an über die *Bestimmung* von *Blei* als Bleisuperoxyd mittelst des elektrischen Stromes. Er fand die Bestimmungsmethode genau, wenn 10 bis 20 Proc. freie Salpetersäure vorhanden sind.

Um *Mangan* im *Zink* des Handels, wo es fast stets in geringer Menge vorhanden ist, sowie in der *Zinkasche* und im *Galmei* nachzuweisen, benutzte A. Guyard (2) die *Elektrolyse*. Im metallischen Zink wird der Mangangehalt zunächst durch Schmelzen und Abschäumen des geschmolzenen Metalles angereichert, das Mangan befindet sich in dem abgeschäumten Theil. Dieser wird dann, ebenso wie Zinkasche oder Galmei, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und der Elektrolyse unterworfen. Das Mangan schlägt sich am positiven, durch ein Platinblech gebildeten Pole als Uebermangansäure nieder. In ähnlicher Weise läſst sich *Wismuth* im *Blei* auffinden, wenn man eine etwas concentrirte Lösung von reinem Zinksulfat elektrolysirt und als positiven Pol das zu untersuchende Bleistück benutzt. Das Wismuth wird mit dem Zink am negativen Pol abgeschieden (ebenso das stets vorhandene Kupfer). Nach Behandlung mit Schwefelsäure läſst sich in dem schwarzen, schwammigen Rückstand das Wismuth leicht nachweisen.

A. Deros (3) führte analog den Nachweis und die Bestimmung von *Zink* und *Blei* in *Eisenerzen* durch *Elektrolyse* aus. Die salzsaure Lösung von 1 g des Minerals wird zur Bestimmung von Zink in einen Ueberschuſs von Ammoniaklösung eingetragen und in einer Platinschale der Elektrolyse unterworfen. Das am negativen Pol ausgeschiedene Metall wird in Natronlauge gelöst und die alkalische Flüssigkeit abermals elektrolysirt. — Das Blei wird aus der salzsauren Lösung zunächst

(1) Am. Chem. J. 5, 413. — (2) Compt. rend. 97, 673; Bull. soc. chim. [2] [illegible] scientif. [3] 12, 1178. — (3) Compt. rend. 97, 1068.

durch Cadmium (da Zink häufig bleihaltig ist) gefällt, durch Decantiren gewaschen, in Salpetersäure gelöst und durch Elektrolyse am positiven Pol als Superoxyd abgeschieden.

W. A. Ross (1) hat Seine (2) *pyrologischen Notizen* fortgesetzt. Es kann auf dieselben hier nur verwiesen werden.

R. T. Thomson (3) hat die Empfindlichkeit von *Lackmus*, *Methylorange*, *Phenacetolin* und *Phenolphtaleïn* als Indicatoren einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs etwa 100 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, wenn die Endreaction eintrat; die Stärke der Indicatorlösung (0,5 ccm wurden zu jedem Experiment verwendet) wurde so gewählt, dafs gleiche Volume im Moment des Farbenumschlages annähernd die gleiche Farbenintensität gaben. Die Beobachtungen sind in Tabellen zusammengestellt, von denen eine hier wiedergegeben sei.

Empfindlichkeit der Indicatoren bei Abwesenheit störender Agentien :

	im Liter gelöst :	von $^{1}/_{10}$ Normal-Säure oder -Alkali wurden für den Farbenumschlag verlangt :
Lackmus	20,0 g	0,5 ccm H_2SO_4
Methylorange	0,15 g	0,5 ccm H_2SO_4
Phenacetolin	2,0 g	0,1 ccm Na_2CO_3
Phenolphtaleïn	0,5 g	0,1 ccm NaHO.

Zur Bestimmung des *Alkaligehaltes* des *Aetznatrons* und *Aetzkali's* bei Gegenwart von etwas *Carbonat* können Lackmus und Methylorange bei Bestimmung des Gesammtalkali's, Phenacetolin und Phenolphtaleïn bei Bestimmung des Verhältnisses von Aetzalkali und Carbonat mit gleicher Genauigkeit verwandt werden. Zur Titrirung von *Ammoniak* ist *Phenolphtaleïn* nicht zu gebrauchen, da Ammoniumsalze die rothe Farbe desselben zerstören, sobald der Ammoniakgehalt gering wird. Es ist diefs beachtenswerth, da M. Richter gelegentlich der Beschreibung Seiner Titrirungsmethode von caustischem Alkali mittelst doppeltchroms. Kali's das *Phenolphtaleïn* auch zur Titrirung von *Am-*

(1) Chem. News **47**, 4, 28, 78, 147, 186. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1254. — (3) Chem. News **47**, 123, 135.

ammoniac empfohlen hat (1). Für die Bestimmung von *kohlens. Alkalien* läfst sich nur *Lackmus* oder *Methylorange* (letzteres wird besonders für *Ammoniumcarbonat* empfohlen) gebrauchen. Bei Titrirung von *Natriumsulfit* findet der Farbenumschlag bei Lackmus, Methylorange und *Phenacetolin* bereits statt, sobald die Hälfte der berechneten Menge Normalsäure zugefügt ist (2). Für *Schwefelnatrium* lassen sich jene drei Indicatoren mit gleicher Genauigkeit verwenden, *Phenolphtaleïn* dagegen reagirt, falls die Flüssigkeit nicht gekocht wird, bereits sauer, sobald die Hälfte der Säure zugefügt worden ist. Gegen die *Alkaliphosphate* (3) reagiren die drei ersteren Indicatoren neutral, sobald die zweifach-sauren Salze gebildet sind; scharf ist die Endreaction nur bei Methylorange; im Gegensatz hierzu reagirt Phenolphtaleïn neutral gegen das *einfach-phosphors.* Salz (4). — Betreffs der weiteren Untersuchungen über das Verhalten von kiesels. Natron, Thonerde, Natrium- und Kaliumnitrit gegen die Indicatoren, ferner die Bestimmung des Natrons im *Borax* (5), sowie die Titrirung von freier Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure (6) sei auf das Original verwiesen.

Derselbe (7) hat die Verwendung von *Rosolsäure* als *Indicator* untersucht. Er verwandte eine Lösung von 2 g in einem Liter 50procentigen Alkohols. Bei Abwesenheit störender Agentien genügen 0,1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur vollständigen Farbenänderung von gelb in roth. Bei der Titrirung von *Aetzalkali* und *kohlens. Alkali* (8) mit Normalschwefelsäure giebt die Rosolsäure scharfe Resultate, ebenso bei der Ausmessung

(1) JB. f. 1882, 1285. — (2) Die zweifach-schwefligs. Salze reagiren gegen diese Indicatoren neutral; gegen *Phenolphtaleïn* zeigt sich bereits das normale Salz Na_2SO_3 neutral. — (3) Vgl. G. Tobias, JB. f. 1882, 1274. — (4) Eine hierauf von Ihm begründete Titrirung der Phosphate siehe unten. — (5) Als bester Indicator wird Methylorange empfohlen. — (6) Für die Titrirung der *organischen Säuren* ist nur Lackmus oder *Phenolphtaleïn* zu gebrauchen, namentlich ist wegen der scharfen Endreaction das letztere zu empfehlen. — (7) Chem. News **47**, 184. — (8) Die Kohlensäure ist durch Kochen zu vertreiben.

freier *Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *Salzsäure* und *Oxal-*
; bei der Bestimmung von freiem *Ammoniak* steht sie dem
mus, bei Bestimmung freier *Weinsäure* dem Phenolphtaleïn
ndicator nach. Gegen *Natriumsulfit* verhält sie sich wie
olphtaleïn (1), während sie sich gegen *Schwefelnatrium*
Kochen) und *Alkaliphosphat* dem Verhalten von Methyl-
ge und Lackmus anschliefst. Unbrauchbar ist sie für die
ung von *Essigsäure* und *Citronensäure*; für diesen Zweck
ehlt Er nochmals *Phenolphtaleïn*, welches jedoch in der
angewandt werden mufs. Schliefslich giebt Er eine Me-
der volumetrischen Werthbestimmung von *Alkaliphosphaten*
Phosphorsäure an, welche darin besteht, dafs man zunächst
Normalsäure (resp. Normalalkali) titrirt bis zur schwach
n Reaction gegen Methylorange. Man hat alsdann in Lö-
das zweifach-saure Salz. Es wird nun Phenolphtaleïn zu-
gt und die Titrirung durch Normalalkali zu Ende geführt,
eintretende Röthung die vollendete Bildung von einfach-
m Salz anzeigt.

H. Beckurts (2) hat ebenso wie Lunge (3) das *Phen-*
ïn Degener's (4) als Indicator in der Alkalimetrie em-
en. Derselbe (5) schrieb über die Anwendung des
olphtaleïns als Indicator und bestätigte, dafs dasselbe für
Titrirung von *Ammoniak* nicht brauchbar ist.

T. Wieland (6) empfahl als empfindlichsten *Indicator* das
lorange. Er verglich eine Reihe von Indicatoren hinsicht-
hrer Empfindlichkeit und Schärfe des Uebergangs in nach-
nder Tabelle. Die Empfindlichkeitsangaben bedeuten die
hl von Cubikcentimetern Hundertstel Normalalkali oder
, welche zur Erzielung des Uebergangs in circa 50 ccm
igkeit nöthig sind. Die zusammengeklammerten Indica-
stehen sich in Bezug auf Schärfe des Uebergangs nahe :

) Dieser JB. S. 1516. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 246 (Ausz.). —
. f. 1882, 1256. — (4) JB. f. 1881, 1156. — (5) Rep. anal. Chem.
247 (Ausz.). — (6) Ber. 1883, 1989.

	Uebergang bei Titrirung von Alkali mit Säure	Empfindlichkeit gegen Säure	Alkali
I. Gegen Kohlensäure unempfindlich :			
Aethylorange	orange in rosa	0,3 bis 0,5	—
Methylorange	gelb in orange	0,3 bis 0,5	—
	gelb in rosa	0,8 bis 1,0	—
Phenacetolin	braunroth in gelbgrün	0,3	0,3 Na_2CO_3
Alizarinsulfos. Natron . . .	bei KOH von roth in orange … $_2CO_3$ von roth in gelb	0,1	0,6
Cochenille	…h in gelbroth	—	0,3
Tropäolin 0 0	… orange	wenig empfindlich	
Fluoresceïn	… die Fluorescenz	wenig empfindlich	
II. Gegen Kohlensäure empfindlich :			
Nitrophenol	… farblos	—	0,5
Phenolphtaleïn	… farblos	—	1,5 bis 2,0
Flavescin	… farblos	—	0,5 bis 1,0
Alizarin	…h in gelb	0,3	—
Lackmus nach Kretschmar	… gelbroth	0,5	—
Pararosolsäure	roth in gelb	—	0,6
Eupittonsäure	blau in braunroth	—	0,9
Rosolsäure	blauroth in roth	—	0,6

A. Gawalovski (1) verwandte als *Indicator* des neutralen Endpunktes der Titration bei der *Alkalimetrie* und *Acidimetrie* ein Gemenge der alkoholischen Lösungen von *Phenolphtaleïn* und *Methylorange*. Diese Mischung erscheint bei genau neutraler Lösung hellcitronengelb, färbt sich aber durch einen Tropfen Normalalkali tief roth, durch einen Tropfen Normalsäure rosaroth.

Zur Herstellung einer haltbaren *Lackmustinctur* schrieb ein Anonymus (2) vor, die wässerige Lösung bei 90° zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in Glycerin zu lösen.

A. Guyard (3) empfahl die Anwendung der *Borsäure* und

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 397 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 76 (Ausz.). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 1176; Bull. soc. chim. [2] **40**, 422.

es *Hämateïns* in der *Alkalimetrie.* Die Borsäure hat vor der chwefelsäure den Vorzug, dafs sie leicht durch Krystallisation vollkommen reinem und wägbarem Zustande erhalten werden ann. Hämateïn giebt als Indicator aufserordentlich scharfe eactionen; für *Ammoniak* ist es bekanntlich eines der emindlichsten Reagentien. Es wurde daher von Ihm namentlich m Rücktitriren vorgelegter Normalsäure bei Bestimmung des *tickstoffs* als Ammoniak empfohlen.

B. Kohlmann (1) beschrieb für pharmaceutische Zwecke ne *Flaschenbürette.* Die Standflasche mit der Normallösung ird durch eine eingeschliffene Bürette verschlossen; letztere ägt oben einen Gummiballon, mittelst dessen sie gefüllt und opfenweise entleert werden kann. Die Manipulation des Titrirens estaltet sich auf diese Weise einfacher, zumal da die Bürette icht mit Wasser ausgespült werden mufs, sondern stets zu sortigem Gebrauche bereit ist.

E. Reichardt (2) erläuterte in einem Aufsatze über die rbeiten der *Titriranalyse* die Grundprincipien des Titrirens nd die hierzu nöthigen Apparate.

Um *Sauerstoffgas* sowie *atmosphärische Luft* im Gasometer or einer Verunreinigung durch *Kohlensäure* oder saure *Laboitoriumsdämpfe* zu schützen, hängt J. Loewe (3) einen mit elöschtem Kalk angefüllten Leinwandbeutel in das Wassergefs des Gasometers.

Ein Artikel von A. Tschirch, welcher eine ausgedehntere nwendung des *Mikroskopes* bei chemischen Reactionen und chnischen Untersuchungen befürwortet, ist neuerdings im Ausige abgedruckt worden (4).

G. Buchner (5) untersuchte das Verhalten des *Schwefelmmoniums* gegen *Doppelsalze* der *Pyrophosphorsäure*, wie sie urch Zusatz von überschüssigem pyrophosphors. Natron zu den alzlösungen der Metalle aus der Schwefelammoniumgruppe ent-

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 345. — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 106. —) Ann. Phys. [2] **18**, 176. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 739; vgl. hierzu Reinsch, JB. f. 1881, 1183. — (5) Arch. Pharm. [3] **21**, 115.

stehen. Er fand, dafs aus der Lösung der pyrophosphors. Doppelsalze durch Schwefelammonium *Zink*, *Kobalt*, *Nickel*, *Eisenoxydul* und *Eisenoxyd* als Schwefelmetalle gefällt werden, nicht aber *Manganoxydul*, *Manganoxyd*, *Uran*, *Chrom* und *Aluminium*. Von den letzteren scheiden sich Manganoxydul und Manganoxyd bei längerem Stehen oder beim Erwärmen als pyrophosphors. Doppelsalz P_2O_7 (Na, NH_4, Mn) ab; Uran bleibt auch beim Kochen in Lösung. Zu quantitativen Trennungsmethoden sind diese Reactionen nicht verwerthbar.

A. Orlowsky (1) hat die Einwirkung des *unterschwefligs. Ammoniums* und *Natriums* auf Metallsalzlösungen studirt, welche zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure versetzt sind. Durch die unterschwefligsauren Salze werden im Allgemeinen dieselben Metalle gefällt, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung niedergeschlagen werden; nur das *Blei* bleibt in Lösung und wenn die Lösung sehr sauer ist, auch das *Zinn*, *Antimon* und *Cadmium*. Die Salze der alkalischen Erden verhalten sich dagegen anders, da in neutralen oder alkalischen Lösungen unterschwefligsaure Salze entstehen, welche sich beim längeren Kochen in schwefelsaure und schwefligsaure Salze zersetzen. Bei der Anwendung des unterschwefligs. Ammoniums oder Natriums (2) in der qualitativen Analyse an Stelle des Schwefelwasserstoffs fällt Er daher zunächst Blei, Baryum, Strontium und theilweise Calcium durch Ammoniumsulfat aus der zu untersuchenden Lösung aus, läfst auf das mit Salzsäure angesäuerte und zum Sieden erhitzte Filtrat eine Lösung des unterschwefligsauren Salzes allmählich einwirken und sucht das Cadmium in dem beim weiteren Gang der Analyse mit Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag. Auch Antimon und Zinn werden aus stark saurer Lösung nicht vollständig gefällt.

A. Guyard (3) gab eine Vorschrift zur Bereitung von *Salpetersäure-Molybdänsäure* in möglichst concentrirter Lösung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 357; Ber. 1883, 807 (Ausz.). — (2) 1 Thl. Salz in 4 bis 5 Thln. Wasser gelöst. — (3) Monit. scientif. [3] 13, 1177; Bull. soc. chim. [2] 40, 423.

Pellet (1) empfahl, wie früher bereits von H. Schwarz (2) geschehen ist, die Aufschliefsung des *Chromeisensteins* (3) durch Schmelzen mit Kalihydrat zu bewerkstelligen. Um ein Schadhaftwerden der Silberschale zu verhüten, vermied Er einen Zusatz von chlors. Kali. Das feingepulverte Mineral wurde in die zwanzigfache Menge geschmolzenen Aetzkali's oder Aetznatrons eingetragen und die Masse ungefähr eine Stunde unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindrahte in Flufs erhalten. Durch einmaliges Schmelzen werden 80 bis 90 Proc. der Substanz aufgeschlossen, so dafs eine Wiederholung der Operation erforderlich ist. — Mit Bezug hierauf theilte H. Schwarz (4) mit, dafs sich Seine Methode im Laboratorium gut bewährt habe und ein richtig angefertigter Silbertiegel zu mindestens hundert Aufschliefsungen benutzt werden könne. Nach Seinem Verfahren wird eine sehr vollständige Aufschliefsung erzielt, so dafs durch eine Wiederholung des Schmelzens mit dem durch Wasser und Salzsäure ausgelaugten Rückstande meist nur noch Spuren von Chromsäure gewonnen werden. Um die Chromsäure zu bestimmen, soll man die Kaliumchromatlösung in eine saure Lösung von überschüssigem Ferrosulfat einfliefsen lassen; nicht umgekehrt, da sich dann leicht chroms. Chromoxyd bildet. Der Ueberschufs des Eisenoxydulsalzes ist mit Kaliumpermanganat zurückzutitriren.

G. Lunge (5) empfahl zum *Aufschliefsen* des *Schwefelkieses* (6) eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salzsäure mit 3 Thln. Salpetersäure, deren spec. Gewicht 1,42 nicht übersteigen soll. — C. Bodewig (7) wandte zur Bestimmung des *Schwefels* in *Magnetkiesen* folgendes Verfahren an : 0,5 g Substanz werden mit 30 ccm Wasser und etwa 4 ccm Brom geschüttelt. Sobald der Schwefel vollständig oxydirt ist, läfst man das Brom

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 83 (Ausz.). — (2) Ann. Chem. Pharm. **69**, 212. — (3) Vgl. JB. f. 1860, 642; f. 1861, 141; f. 1864, 685; f. 1865, 782; f. 1870, 999; f. 1873, 937; f. 1876, 1000; f. 1878, 273. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 530 (Corresp.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 571 (Ausz.); Chem. News **48**, 285 (Ausz.). — (6) Vgl. JB. f. 1880, 1154. — (7) Zeitschr. Kryst. **7**, 174 (1882).

in einer Porcellanschale gröſstentheils verflüchtigen, stumpft die Lösung mit Ammoniak ab und gieſst sie alsdann in heiſses überschüssiges Ammoniak. Man digerirt 10 bis 15 Minuten in einer Platinschale über kleiner Flamme, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum. Eine gleichzeitige Bestimmung des Eisens ist bei der Benutzung von Brom nicht möglich, da sich mit den entweichenden Bromdämpfen bereits in der Kälte Eisen verflüchtigt.

H. C. Bolton (1) hat Seine Untersuchungen über die Anwendung *organischer* [illegible] zur Prüfung von *Mineralien* (2) fortgesetzt und das [illegible] erschiedener Gesteine und Mineralien gegen *Citronensäure* [illegible] rieben.

A. Longi (3) en [illegible] zur Bestimmung der salpetrigen Säure von Ihm angegebene [illegible] *arat* (4) auch zur Bestimmung von *Gasen*, welche in wäs [illegible] *Flüssigkeiten*, wie Wein, Milch oder Harn gelöst sind.

H. Hager (5) st [illegible] Prüfung auf *salpetrige Säure*, Spuren von *Salpetersäure* [illegible] on *Chlor* so an, daſs Er 2 bis 4 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit und 1 bis 2 ccm conc. Schwefelsäure in ein Reagensglas bringt und in letzteres eine Papierdüte einsetzt, deren Spitze in Kaliumjodidlösung oder in Zinkjodid-Stärkelösung getaucht worden ist. Beim Erwärmen der Flüssigkeit wird die durchtränkte Stelle durch die entweichenden Gase braun resp. blau gefärbt.

K. Sondén (6) schlug vor, zur Bestimmung in Freiheit gesetzter *Gase*, wie *Kohlensäure*, *Stickstoff* u. s. w. nicht das Volumen bei constantem Druck, sondern den Druck des entwickelten Gase bei constantem Volumen zu messen. Der von Ihm zu diesem Zwecke benutzte *Apparat* erinnert dem Principe nach an ein Luftthermometer, bei welchem die Stelle des Glasballons durch ein Entwicklungsgefäſs vertreten wird. Für das absolute Gewicht des entwickelten Gases (G) ergiebt sich die

(1) Chem. News 47, 251. — (2) JB. f. 1877, 1249; f. 1878, 1197. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 479. — (4) Siehe diesen JB. S. 1538. — (5) Chem. Centr. 1883, 650 (Ausz.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 28.

Formel : $G = \frac{V . P . S}{760(1 + 0,00366\ t)}$ wenn V das Volumen des Entwicklungsgefäſses unter Abzug des Volumens der eingebrachten Substanzen, S das Gewicht eines Cubikcentimeters des betreffenden Gases bei 0° und 760 mm Druck, P die Zunahme des Drucks in Millimetern Quecksilbersäule und t die Temperatur ist. Die Berechnung nach dieser Methode wird einfach, da sich $\frac{V . S}{760}$ für denselben Apparat und dasselbe Gas ein für allemal ausrechnen läſst. Die angestellten Versuche fielen für Kohlensäure sehr günstig aus, für Stickstoff weniger befriedigend.

J. P. Cooke (1) gab eine einfache Methode an, um die bei genauer *Gewichtsbestimmung* eines Körpers nöthigen *Correcturen* für *Druck* und *Temperatur* der Atmosphäre anzubringen. Wenn es sich, wie bei den Arbeiten des Analytikers, nur um die Ermittelung relativer Gewichte handelt, so ist eine Reduction der Wägungen auf den leeren Raum zwecklos. Ist die Differenz der Volumina von Last und Gewichten jedoch beträchtlich — wie es z. B. bei Wägung von Absorptionsröhren u. s. w. der Fall ist, — so kann durch Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur ein nicht unbedeutender Fehler entstehen. Derselbe wird vermieden, wenn man sämmtliche Wägungen auf einen Normaldruck und eine Normaltemperatur bezieht (2) und für das zu wiegende Gefäſs auf empirischem Wege eine Constante bestimmt, welche sich aus der Differenz zweier zu verschiedenen Zeiten gemachten Wägungen berechnet. — Ist die Volumdifferenz zwischen Last und Gewichten 100 ccm,

(1) Chem. News **48**, 39. — (2) Cooke nahm als Normaldruck 30 Zoll, als Normaltemperatur 27° C. an; es läſst sich leicht zeigen, daſs dann eine Aenderung der Temperatur um 1° denselben Effect hat, wie eine Druckänderung um $^1/_{10}$ Zoll; Er subtrahirt daher die bei der Wägung beobachtete Temperatur von 27 und fügt die erhaltene Differenz dem in zehntel Zoll angegebenen Barometerstande hinzu; für jede Einheit, die der so ermittelte Druck über 300 zeigt, wird dem beobachteten Gewicht eine für das Gefäſs ermittelte Constante zugefügt.

96 *

so beträgt die Aenderung des ermittelten Gewichtes ungefähr 4 mg für 10° oder 1 Zoll Barometerdruck. Diese Daten können als Basis für eine ungefähre Schätzung in jedem gegebenen Falle dienen.

E. Drechsel (1) empfahl die Anstellung von Versuchen in *zugeschmolzenen Röhren* zuerst in kleinem Mafsstabe auszuführen, mit Glasröhrchen von 3 bis 4 mm Weite und 5 bis 6 cm Länge. Dieselben werden mittelst eines schlecht schliefsenden Korkes in ein weites Reagensglas eingesetzt, welches als Bad dient und die je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit enthält.

Für die *Filtration sehr feiner Niederschläge*, beispielsweise Schwefelemulsionen, fand Lecoq de Boisbaudran (2) folgendes Verfahren häufig vortheilhaft : Filtrirpapier wird mit Königswasser gekocht, die entstandene Lösung in Wasser gegossen und der weifse Niederschlag gut ausgewaschen. Diese Masse wird vor dem Gebrauch in Wasser vertheilt und das Filter mit dem dünnen Brei gefällt; das Wasser tropft ab und das Filter bedeckt sich mit einer Schicht, welche feine Niederschläge zurückhält.

P. Casamajor (3) gab Vorschriften zum Sieben und Auswaschen des *Asbestes* für *Filtrirzwecke*. Am meisten zu empfehlen ist der *australische Asbest*.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

J. W. Mallet (4) gab einige Ergänzungen zu Seinem (5) Bericht über die *Wasseruntersuchungen*, welche auf Veranlassung des Nationalgesundheitsamtes (National Board of Health) der Vereinigten Staaten ausgeführt wurden. Er beschrieb einen

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 422. — (2) Compt. rend. **97**, 625. — (3) Chem. News **47**, 17. — (4) Am. Chem. J. **4**, 334, 426; Chem. News **47**, 218, 232. — (5) JB. f. 1882, 1260.

Apparat zur Verdampfung des Wassers unter sehr vermindertem Druck und bei niedriger Temperatur mit Ausschlufs der Atmosphäre. Er fand, dafs ein so verdampftes Wasser (bei wenig über 30°) eine genauere Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes der zurückbleibenden organischen Substanz zuläfst. So ergaben zwei Serien von Verbrennungen, mit dem Verdampfungsrückstand eines Wassers ausgeführt, dem auf ein Liter 5 bis 40 mg *Leucin* oder *Tyrosin* zugesetzt waren, für Leucin 95,77 Proc. resp. 93,32 Proc. des wirklich vorhandenen Kohlenstoffs und Stickstoffs, für Tyrosin 97,04 Proc. resp. 95,72 Proc. — Die Methode Lechartier's (1) zur Bestimmung des organischen und in den Nitraten enthaltenen Stickstoffs, nachdem durch Eindampfen des Wassers mit Magnesia Ammoniak und Ammoniaksalze entfernt sind, kann Er nicht gut heifsen, da durch die Magnesia auch organische Basen (Amine, Harnstoff, Leucin) unter Ammoniakentwicklung theilweise zersetzt würden, auch wenn die Verdampfung bei niedriger Temperatur vorgenommen wird. Zur Reduction und Entfernung von *Nitraten* dampft Er das Wasser mit *unterphosphoriger Säure* zu einem kleinen Volumen ein, neutralisirt mit Magnesia und verbrennt den Rückstand mit Kupferoxyd zur Bestimmung von organischem Stickstoff und Kohlenstoff. — Den Schlufs der Abhandlung bilden Versuche über den Albuminoïdammoniakprocefs (2) und die Permanganatprüfung (3). — Sehr ausführlich mit vielen Tabellen sind obige Untersuchungen in dem vom Ministerium in Washington herausgegebenen Werke : Annual report of the national board of health (4) erschienen.

Die Bestimmungsmethode der *organischen Substanz* in *Wasser* mittelst *Chamäleonlösung* (5) hat Ekmann (6) in der Hinsicht modificirt, dafs Er das Wasser erst in alkalischer und

(1) JB. f. 1880, 1200. — (2) Wanklyn, JB. f. 1867, 827; f. 1876, 968. — (3) Kubel, JB. f. 1867, 830 und Kubel-Tiemann, Anleit. zur Unters. von Wasser u. s. w., 2. Aufl., S. 104; Tidy, JB. f. 1878, 1292; f. 1879, 1027. — (4) Washington 1882, S. 189 bis 353. — (5) Vgl. Trommsd[orff], JB. f. 1869, 827. — (6) Ber. 1883, 1242 (Ausz.).

dann in saurer Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von Chamäleonlösung oxydirt.

A. R. Leeds (1) suchte einen Mafsstab für die Menge der im *Trinkwasser* enthaltenen *organischen Substanzen* durch die Quantität des Silbers zu finden, welches durch das Wasser reducirt wird. Er liefs 250 ccm des Wassers mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung stehen, bis der entstandene Niederschlag sich völlig abgesetzt hatte (nach ungefähr 2 Tagen). Nach Entfernung des Chlorsilbers durch Waschen mit Ammoniak wurde das zurückbleibende Silber bestimmt. Die Resultate stimmten mit den nach der Permanganatmethode erhaltenen wenig überein.

L. W. Mc Cay (2) titrirt bei der Bestimmung *organischer Substanzen* im *Wasser* unter Benutzung des Verfahrens von Tidy (3) das überschüssige Permanganat mit einer Lösung von *Eisenammoniumsulfat* zurück.

Zur mikroskopischen Untersuchung von *Wasser* auf *Mikroorganismen* versetzt J. Brautlecht (4) 50 bis 100 ccm mit 5 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Aluminiumsulfat in 1 Thl. Salzsäure und 8 Thln. Wasser; durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak wird ein Niederschlag erzeugt, der die Organismen mit niederreifst; die letzteren bleiben beim Auflösen des Niederschlags in warmer Essigsäure zurück und lassen sich auf mikroskopischem Wege nachweisen.

L. Maggi (5) benutzte bei Untersuchungen von *Trinkwasser* auf *Mikroorganismen* eine *Palladiumchlorürlösung* an Stelle der von Certes verwandten Osmiumsäure (6).

R. Koch (7) hielt einen höchst interessanten Vortrag über eine neue Untersuchungsmethode zum Nachweis der *Mikrokosmen* in *Boden*, *Luft* und *Wasser*. Da der Inhalt das Gebiet der Chemie nur streift, so mufs hier auf die Arbeit verwiesen werden.

(1) Phil. Mag. [5] **16**, 9. — (2) Chem. News **47**, 195. — (3) JB. f. 1878, 1292; f. 1879, 1027. — (4) Rep. anal. Chem. **3**, 106; Chem. News **48**, 180. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 328 (Ausz.). — (6) JB. f. 1880, 1144. — (7) Rep. anal. Chem. 1883, 343 (Ausz.).

Harz, F. Vejdovsky, J. Fodor (1) beschäftigten sich mit der *mikroskopischen Untersuchung* von *Trinkwasser*.

Auf einen Vortrag von G. Wolffhügel (2) über die hygieinische Beurtheilung der Beschaffenheit des *Trink-* und *Nutzwassers* sei hingewiesen.

Die Chem. News (3) brachten einen Bericht über die Untersuchungen von *Themse-Wasser*.

H. Vogel (4) veröffentlichte Analysen von dem *Wasser der Iller*, welches gleichzeitig an 18 verschiedenen Stellen ihres Laufes geschöpft worden war.

R. Fletcher (5) fand die Ursache einer Verunreinigung des *Bostoner Leitungswassers*, welches einen widerlichen Geruch und Geschmack annahm, in der Gattung eines *Schwammes, Spongilla fluviatilis*, welcher sich in den Bassins der Wasserwerke angesiedelt hatte.

R. Brewer Lee (6) benutzte zur Reduction der *Nitrate im Wasser* behufs ihrer Bestimmung als Ammoniak nach Vorgang von W. Williams (7) mit Erfolg ein Kupfer-Zink-Paar (8), erhalten durch Eintauchen von Zinkfolie in dreiprocentige Kupfervitriollösung für 10 bis 15 Minuten. Das Wasser soll nicht mehr als 0,2 g Salpetersäure im Liter enthalten und wird am besten mit Oxalsäure angesäuert. Bei einer Temperatur von 55 bis 60° ist die Reduction in 1½ bis 2 Stunden beendigt; das gebildete Ammoniak wird durch Neſsler's Reagens bestimmt.

Alex. Classen und O. Bauer (9) haben die Anwendbarkeit von *Wasserstoffsuperoxyd* in der analytischen Chemie untersucht. Sie empfehlen dieses Reagens in 3- bis 4procentiger Lösung zur Oxydation von Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen. So läſst sich die Bestimmung von *Chlorwasserstoff-*

(1) Dingl. pol. J. **248**, 37 (Ausz.). — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 217 (Ausz.). — (3) Chem. News **47**, 21, 31. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 10. — (5) Anal. **8**, 134. — (6) Anal. **8**, 137. — (7) JB. f. 1881, 1160. — (8) JB. f. 1872, 13, 111; f. 1875, 95; f. 1877, 153. — (9) Ber. 1883, 1061; Chem. News **47**, 288.

säure neben *Schwefelwasserstoff* ausführen durch Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, Zersetzen des letzteren durch Kochen und Fällung der Salzsäure durch Silbernitrat in der gewöhnlichen Weise. Der Schwefelwasserstoff wird unter diesen Umständen vollständig zu Schwefelsäure oxydirt. Zur Besimmung von *Jodwasserstoffsäure* und *Bromwasserstoffsäure* neben *Schwefelwasserstoff* wird an Stelle der ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung eine mit Natriumcarbonat alkalisch gemachte benutzt, um die Bildung von Ammoniumnitrit zu verhindern. — *Arsentrisulfid* und *Antimontrisulfid* werden in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig oxydirt, so dafs durch Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure die Menge des Metalls ermittelt werden kann. Von allgemeinerer Anwendbarkeit ist die Bestimmung von Metallen aus der beim Kochen ihrer Schwefelverbindungen mit Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoffmenge. Das entweichende Gas absorbiren Sie in einem besonderen Apparate durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, verdrängen schliefslich den im Apparat befindlichen Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure, säuren die erhaltene Lösung mit Salzsäure an, kochen und fällen mit Chlorbaryum. In derselben Weise läfst sich *schweflige Säure* in Sulfiten bestimmen. Ausgeführt wurden Analysen mit den *Sulfiden des Antimons*, mit *Zinnsulfid, Schwefelcadmium, Schwefeleisen*, sowie *Baryumsulfit* und *Natriumhyposulfit*.

E. Sonnerat (1) gab Anweisung zur *Aufbewahrung* und *Gehaltsbestimmung* von *Wasserstoffsuperoxydlösungen*. Die Bestimmung führte Er in folgender Weise aus : 1 ccm des Wasserstoffsuperoxyds, 15 ccm Wasser, 1 bis 2 ccm Natronlauge werden in einen Cylinder von 30 bis 40 ccm Inhalt gebracht, der in Zehntel Cubikcentimeter eingetheilt ist; man fügt alsdann circa 0,3 g Braunstein, in etwas Seidenpapier gewickelt, hinzu, verschliefst rasch mit einem Gummistopfen und vertheilt den Braunstein durch leichtes Umschütteln; nach Beendigung der

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 278 (Ausz.).

Gasentwicklung, die ungefähr 10 Minuten dauert, öffnet man unter Wasser, wobei ein dem frei gewordenen Volum Sauerstoff gleiches Volum Wasser austritt; die Differenz zwischen dem jetzigen Volum der Flüssigkeit und dem ursprünglichen in Cubikcentimetern ergiebt den Volumgehalt an H_2O_2. Zu genauen Bestimmungen ist natürlich Berücksichtigung von Druck und Temperatur erforderlich.

A. Wagner (1) hat Beobachtungen über die *oxydirende Wirkung* des *Ozons* auf einige *aromatische Substanzen* mitgetheilt. Eine ätherische Lösung von *Anthracen*, durch Fliefspapier aufgesogen, oxydirte sich in ozonhaltiger Luft zu *Anthrachinon*; ein mit salzsaurem Anilin imprägnirter Papierstreifen färbte sich in einer Flasche, welche durch Phosphor ozonirte Luft enthielt, braun, während er in einer durch elektrische Entladungen ozonisirten Atmosphäre von Luft oder reinem Sauerstoff schnell eine rothbraune Färbung annahm, welche beim Liegen an freier Luft in ein intensives Roth überging. *Diphenylaminpapier* färbte sich durch elektrische Entladungen citronengelb, eine Lösung von *Diphenylaminsulfosäure* tief blau.

H. Hassenpflug (2) analysirte die *Luft* eines *Ozokeritbergwerks*.

Bei der *Werthbestimmung* von *Chlor* in *Bleichpulvern* mittelst *Eisenchlorürlösung* will C. Harvey (3) das Lösen des Eisendrahtes in Salzsäure dadurch umgehen, dafs Er zu überschüssiger Eisenchloridlösung ein abgemessenes Volumen einer Zinnchlorürlösung von bestimmter Wirksamkeit (4) fügt und nun mit der Chlorkalklösung titrirt, bis eine herausgenommene Probe keine Reaction mit Ferricyankalium giebt. — Ein Ungenannter (5) findet die Methode der *Titrirung* des *Chlors* mit *arsenigs. Natron* (6) weit praktischer.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 316. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 414 (Ausz.). — (3) Chem. News **47**, 51. — (4) Der Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid und Titriren des gebildeten Eisenchlorürs mit Kaliumdichromatlösung bestimmt; vgl. die Titrirung von Mangansuperoxyd und von Chromaten, diesen JB. S. 1560 und S. 1566. — (5) Chem. News **47**, 83 (Corresp.). — (6) Nach Penot, JB. f. 1853, 644; vgl. Fresenius, quantit. Analyse, **2**, 320.

ecker (1) hat Angaben gemacht über die Reduc-
uren *Alkali's* behufs quantitativer Bestimmung der *Chlorsäure* (2).

J. B. Barnes (3) hat die Methode von G. Vortmann (4) zur Trennung der *Halogenmetalle* durch Versuche geprüft und für ihre Verwendung in der *qualitativen Analyse* folgende Modification vorgeschlagen : Die Lösung der Halogenmetalle wird mit 33 procentiger Essigsäure und wenig Mangandioxyd gekocht; bei Gegenwart von *Jod* wird die Flüssigkeit sofort braun, man setzt noch mehr Mangandioxyd hinzu und kocht, bis die Dämpfe mit Stärkekleister keine Reaction mehr geben; den Rückstand behandelt man mit Wasser und prüft einen Theil durch Zusatz von Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform auf *Brom*. Ist letzteres zugegen, so setzt man Bleisuperoxyd hinzu und setzt das Kochen mit Essigsäure bis zur Vertreibung der Bromdämpfe fort; der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, von dem Blei durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff befreit und sodann mit Silbernitrat auf *Chlor* geprüft.

F. Jones (5) hat ebenfalls eine qualitative Prüfung auf *Chlor*, *Brom* und *Jod* in Mischungen der Methode von G. Vortmann (6) nachgebildet. Durch Zusatz von Mangansuperoxyd und allmähliches tropfenweises Zufügen von verdünnter Schwefelsäure werden beim Kochen nacheinander Jod und Brom, durch concentrirte Schwefelsäure endlich Chlor abgeschieden und an der Farbe, dem Geruch resp. den bleichenden Eigenschaften der Dämpfe erkannt.

H. Topsöe (7) hat eine Methode zur Bestimmung des *Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoffs* in *schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen* angegeben. Sie beruht darauf, daſs Schwefelwasserstoff durch eine mit Salpetersäure versetzte Kaliumpermanganatlösung

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 94 (Ausz.); identisch mit F. Becher, JB. f. 1882, 1264 (?). — (2) Vgl. C. Stelling, JB. f. 1867, 838. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 940. — (4) JB. f. 1880, 1151; f. 1882, 1265. — (5) Chem. News **46**, 296. — (6) JB. f. 1880, 1151; f. 1882, 1265. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 5; Chem. News **47**, 216 (Ausz.).

ständig zu Schwefelsäure oxydirt wird, wenn man das Per-
ganat unter Umrühren schnell und im Ueberschusse zusetzt.
Ausführung der *Chlorbestimmung* verwendet man nach Ihm
Auflösung von Kaliumpermanganat in 20 bis 25 Thln.
sser und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure, läfst die Flüssigkeit
ge Minuten stehen und reducirt dann das ausgeschiedene
gansuperoxyd durch allmählichen Zusatz einer wässerigen
ung von Oxalsäure oder schwefliger Säure, bis die Flüssig-
klar und farblos ist; ein Ueberschufs der Reductionsmittel
durch Erwärmen auf circa 35° und vorsichtigen Zusatz
lünnter Kaliumpermanganatlösung beseitigt. Sollte durch
ollständige Oxydation eine geringe Menge Schwefel aus-
hieden worden sein, so wird vor dem Fällen mit Silber-
it filtrirt; wurde zu wenig Kaliumpermanganatlösung zuge-
t, so können sich geringe Mengen von niederen Oxydations-
en des Schwefels bilden, in welchem Falle das ausgefällte
orsilber durch beigemengtes Schwefelsilber eine dunkle Farbe
immt. — Zur Bestimmung des *Broms* wird von der Kalium-
nanganatlösung so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach
m riecht; die Oxydation ist dann vollständig. Durch wäs-
ge schweflige Säure wird das in Freiheit gesetzte Brom in
mwasserstoff verwandelt und das ausgeschiedene Mangansuper-
d gelöst. — Um das *Jod* zu bestimmen, soll eine verdünntere
ung von Kaliumpermanganat (1 Thl. Permanganat, 50 Thle.
sser, 1,5 bis 2 Thle. Salpetersäure) nach und nach zugesetzt
den, bis die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe von frei ge-
htem Jod erhalten hat. Aller Schwefelwasserstoff wird da-
ch unter Abscheidung freien Schwefels zerlegt, welcher sich,
hdem die Flüssigkeit durch schweflige Säure entfärbt worden
leicht durch Filtriren entfernen läfst. — Die beigegebenen Be-
nalysen zeigen, dafs die Methode genau ist.

Eine Methode von W. Borchers (1) zur Bestimmung
Chlor-, *Cyan-*, *Ferrocyan-* und *Rhodanwasserstoffsäure*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 92 (Ausz.); Chem. News **47**, 218
z.).

ne der ist im Jahresberichte bereits besprochen wor-

A. Longi (2) ermittelte die *Löslichkeitscoëfficienten* von *Cyan-, Chlor-, Brom-, Jodsilber, broms.* und *jods. Silber* in *Ammoniaklösung* von 0,5 und 10 Proc., sowie von *broms.* und *jods. Silber* in *Wasser* und in 35 procentiger *Salpetersäure.* Er suchte hierauf eine Methode zum Nachweis von *Cyan-, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure,* sowie von *Chlor-, Brom-, Jodsäure, Ferrocyan-* und *Ferricyanwasserstoffsäure* zu begründen. Aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung werden durch Silbernitrat niedergeschlagen : Silbercyanid, -chlorid, -bromid, -jodid, -bromat, -jodat, sowie die Silbersalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, während chlorsaures Silber, bromsaures Silber (zum Theil) und Quecksilbercyanid in Lösung sein können. Bei Digestion des ausgewaschenen Niederschlages mit Ammoniaklösung von 0,5 Proc. (spec. Gewicht 0,998) gehen in Lösung das Cyanid, Chlorid, Bromat, Jodat und Ferricyanid. Durch schweflige Säure werden sie aus dieser Lösung als Cyanid, Chlorid, Bromid, Jodid und Ferrocyanid wieder abgeschieden. Durch abermalige Behandlung mit Ammoniaklösung von 0,5 Proc. werden Cyanid und Chlorid gelöst. Das Gemenge ist jetzt in vier verschiedene Theile zu zerlegen, deren einzelne Bestandtheile sich in bekannter Weise erkennen lassen (die ursprüngliche Lösung, welche noch chlors. Silber, broms. Silber und Quecksilbercyanid enthalten kann, soll zunächst mit Zink und Schwefelsäure reducirt werden).

Zur Bestimmung des *Chlors* neben *Rhodanverbindungen* kann man nach W. Diehl (3) das Rhodan durch überschüssiges Kupfervitriol und schweflige Säure als Kupferrhodanür abscheiden (4) und das Chlor in einem aliquoten Theil der filtrirten Flüssigkeit mit Silberlösung bestimmen. Hat man vor Ausfällung des Rhodans ebenfalls mit Silberlösung titrirt, so läßt sich das Rhodan aus der Differenz finden.

(1) JB. f. 1881, 1165, durch einen Druckfehler ist der Autor Brochers genannt. *(E. E.)* — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 87; Chem. News **47**, 209 (Ausz.). — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 232 (Ausz.). — (4) Vgl. Volhard, JB. f. 1877, 1074.

Ein Anonymus (1) constatirte, dafs die *gelbe Farbe* der käuflichen *Salzsäure* von Eisenchlorid herrührt. — Lecroy W. Mc Cay (2) bestätigte die Anwesenheit von *Eisen* in der *Salz*säure; daneben fand Er etwas Kupfer.

Einer Arbeit von A. Senier (3) über die Einwirkung von *Ammoniaklösung* auf Mischungen von *Chlor-* und *Bromsilber* sei entnommen, dafs sich von frisch gefälltem Chlorsilber 1 g in 17 ccm 10procentiger Ammoniaklösung, von Bromsilber 1 g in ungefähr 250 ccm Ammoniaklösung auflösen; dafs jedoch die Löslichkeit des Chlorids durch Anwesenheit von Bromid bedeutend vermindert wird; Silberbromid ist unlöslich in einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber (1 : 50) und wird aus ammoniakalischer Lösung durch Chlorsilber deplacirt. Für die quantitative Trennung von Chlor- und Bromsilber lassen sich diese Löslichkeitsverhältnisse jedoch praktisch (wie bekannt — *E. E.*) nicht verwerthen. — Als *qualitative* (aber schwerlich zu empfehlende) Prüfung auf *Bromalkali* neben *Chloralkali* giebt Derselbe (4) folgende Vorschrift: Man löse 0,25 g des Kalium- oder 0,2 g des Natriumsalzes in 10 ccm Wasser und mische mit 10 ccm 10procentiger Ammoniaklösung. Erzeugen einige Tropfen Silbernitratlösung in dieser Flüssigkeit einen Niederschlag, so sind mindestens 2 Proc. Bromsilber zugegen.

A. Cavazzi (5) benutzte zur Bestimmung des *Broms* bei Gegenwart grofser Mengen *Chloride* die Thatsache, dafs eine Oxydationsmischung aus *Baryumsuperoxyd* und verd. Schwefelsäure bei 100° das Bromkalium vollständig, das Chlorkalium nur spurenweise zersetzt. Die durch einen Luftstrom fortgeführten Bromdämpfe werden von einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure vollständig absorbirt; der Ueberschufs von arseniger Säure wird mittelst Kaliumpermanganatlösung zurückgemessen. Wird der Versuch mit 2 g Natriumchlorid ohne -bromid ausgeführt, unter Anwendung von 0,1 g in Salzsäure gelöstem Ar-

(1) Chem. News **49**, 94 (Corresp.). — (2) Daselbst **48**, 169 (Corresp.). — (3) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 1. — (4) Daselbst [3] **14**, 3. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 174 (Ausz.).

senigsäureanhydrid, so sind nach einer Erwärmung von 20 Minuten von einer Kaliumpermanganatlösung, welche in 1 Liter 3,55 Permanganat enthält, 18,0 anstatt 18,2 ccm erforderlich. Es ist daher bei der Brombestimmung eine constante Correction von 0,2 ccm anzubringen.

Zur Darstellung von *Bromwasserstoffsäure* liefs Rother (1) Brom bei Gegenwart von Wasser auf Schwefel einwirken, setzte sodann eine zur Neutralisation der gebildeten Schwefelsäure genügende Menge Magnesia zu und destillirte ab.

G. Vulpius (2) machte darauf aufmerksam, dafs das im Handel vorkommende *bromsaure Kalium* häufig (durch Bromkalium) sehr verunreinigt und dann für die durch die Pharmacopöe vorgeschriebene Prüfung von Carbolsäurelösung (3) gänzlich unbrauchbar sei. Er empfahl die Methode von Bunsen oder ihre Modification durch Hempel (4) zur Bestimmung des Gehalts an bromsaurem Kali.

A. Cavazzi (5) empfahl zur Prüfung auf *Jod* neben *Chlor* und *Brom* Kochen mit einer Mischung von *Ferrisulfat* und etwas *Eisenvitriol* (2 g Ferrisulfat, 0,1 bis 0,2 g Eisenvitriol in 25 ccm Wasser). Nur das Jod wird dann abgeschieden.

Zur Reinigung des *Fluorammoniums* für analytische Zwecke lösen P. T. Austen und F. Wilber (6) die für die Analyse erforderliche Menge in möglichst wenig Wasser und versetzen mit conc. Ammoniak in kleinem Ueberschufs. Von dem entstandenen Niederschlag wird nach dem Absetzen filtrirt durch ein mit Flufssäure ausgezogenes Filter, welches durch einen Ring von Platindraht zusammengehalten wird.

Zur Aufbewahrung von *Fluormetallen* und *Flufssäure* brachte

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 554 (Ausz.). — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 186. — (3) Dieselbe beruht auf der Tribromphenolbildung; das Brom wird durch Zersetzung bestimmter Mengen von Bromkalium und broms. Kalium mit Schwefelsäure nach der Gleichung : $5 KBr + KBrO_3 + 3 H_2SO_4 = 3 K_2SO_4 + 3 H_2O + 6 Br$ erhalten. — (4) JB. f. 1858, 100. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 454. — (6) Chem. News **48**, 274.

E. Militz (1) Glasflaschen in Vorschlag, die innen mit Guttapercha überzogen sind.

Emil Fischer (2) betrachtet als empfindlichste und sicherste Reaction auf *Schwefelwasserstoff* die Bildung von *Methylenblau*. Er versetzt die wässerige Lösung des Schwefelwasserstoffs mit $^1/_{50}$ Volumen rauchender Salzsäure (3), fügt einige Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und, sobald letztere gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu. Bei Anwesenheit von nur 0,0000182 g Schwefelwasserstoff in 1 Liter Wasser färbte sich die Flüssigkeit nach $^1/_2$ Stunde noch sehr deutlich blau, während Bleiacetat bei dieser Verdünnung keine Reaction mehr gab. Für die Darstellung des p-Amidodimethylanilins empfiehlt Er Reduction des käuflichen *Helianthins* durch Schwefelammonium.

W. Lenz (4) hat angegeben, man könne *arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas* (5) von dem *Arsen befreien*, wenn man es durch Salzsäure wasche, welche auf 60 bis 70° erwärmt sei. Er verwendete ein System von vier Waschflaschen, die mit etwa 30 ccm Flüssigkeit gefüllt wurden und zwar die erste mit einer Mischung aus 1 Thl. officineller Salzsäure und 2 Thln. Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Thl. Salzsäure und 4 Thln. Wasser, die dritte mit 1 Thl. Salzsäure und 8 Thln. Wasser, die vierte mit destillirtem Wasser. — R. Otto (6) konnte diese Angaben jedoch nicht bestätigen. Bei allen Seinen Versuchen blieb die von Ihm verwendete reine Salzsäure vollständig klar und arsenfrei, während der Gasstrom nach dem Passiren der Waschflaschen an Salpetersäure Arsen abgab. Er läfst es dahingestellt, ob die von Lenz benutzte Salzsäure vielleicht chlorhaltig war.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 554 (Ausz.). — (2) Ber. 1883, 2234. — (3) Ein Ueberschufs von Salzsäure ist erforderlich, um die Bildung eines rothen, durch Oxydation des Amidodimethylanilins entstehenden Farbstoffs zu verhindern. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 393; Chem. News **48**, 147. — (5) Vgl. J. Myers, JB. f. 1871, 209; Otto, JB. f. 1879, 1024. — (6) Ber. 1883, 2947; sowie im Vereine mit W. Reuss, Arch. Pharm. [3] **21**, 919.

G. Lunge (1) bestätigte die Angaben R. T. Thomson's (2) über das Verhalten von *schwefliger Säure* gegen *Lackmus*, *Phenacetolin* und *Methylorange* einerseits, gegen *Phenolphtaleïn* uud *Rosolsäure* andererseits. Lackmus und Phenacetolin sind als Indicatoren bei dieser Titrirung zu verwerfen, da der Farbenübergang nicht scharf erfolgt; gleich gut zu gebrauchen sind dagegen Methylorange, Phenolphtaleïn und Rosolsäure; Methylorange zeigt auf 1 Mol. Aetzkali 1 Mol. schweflige Säure an (der Farbenumschlag erfolgt, sobald das saure Salz gebildet ist), Phenolp[illegible] und Rosolsäure dagegen nur $^1/_2$ Mol. (der Farbenumsc[illegible]lgt erst nach Bildung des neutralen Salzes). Norm[illegible]triumsulfit läfst sich daher nur mit Methylorange au[illegible] Gehalt an schwefliger Säure titriren.

Zur Bestimmung von [illegible]ger Säure und *Untersalpetersäure* in *Gasgemischen* hat [illegible]ard (3) ein Verfahren angegeben, welches auf der [illegible]n beider Gase durch *Bleisuperoxyd* beruht. Das Gas[illegible] – es ist vorzugsweise an die aus den Bleikammern der [illegible]felsäurefabriken austretenden Gase gedacht — wird durch Röhren geleitet, welche ausgeglühten Asbest und auf demselben fein vertheiltes Bleisuperoxyd enthalten. Die Gewichtszunahme der Röhren ergiebt die Summe der Gewichte der beiden Gase. Zur Trennung des gebildeten salpetersauren und schwefelsauren Bleioxydes kocht Er den Röhreninhalt mit Wasser und kohlens. Baryt aus und bestimmt im Filtrate das in Lösung gegangene Baryum (4).

G. Lunge und P. Naef (5) haben folgende Tabelle für das mit grofser Sorgfalt ermittelte *spec. Gewicht* der *concentrirten Schwefelsäure* aufgestellt :

Procente H_2SO_4	100	99	98	97	96	95
Spec. Gewicht	1,8384	1,8403	1,8412	1,8410	1,8406	1,8390
Procente H_2SO_4	94	93	92	91	90	
Spec. Gewicht	1,8372	1,8339	1,8294	1,8241	1,8195.	

(1) Dingl. pol. J. **250**, 530. — (2) Siehe diesen JB. S. 1515. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 125 (Ausz.). — (4) Aus dem gefundenen Baryum natürlich die Salpetersäure, nicht — wie im Referate angegeben wird — Schwefelsäure direct zu berechnen. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 152 (A

M. Hönig und E. Zatzek (1) unterwarfen die Einwirkung von *Kaliumpermanganat* auf einige anorganische Schwefelverbindungen einer erneuten Untersuchung (2). Für die unterschwefligs. und schwefligs. Alkalien gelangten Sie zu denselben Resultaten wie L. Péan de Saint-Gilles (2), dafs nämlich die Oxydation durch Kaliumpermanganat nur in alkalischer (bei den schwefligs. Alkalien auch in neutraler) Lösung eine vollständige ist; auf 1 Th. unterschwefligs. Natrium ($Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$) werden 1,6366 Thle. Kaliumpermanganat verbraucht, während die Menge des zur Oxydation von 1 Thl. Natriumsulfit verwendeten Permanganats von der Concentration der Chamäleonlösung abhängig ist; der Verbrauch wächst mit der Concentration. Infolge dessen haben auch die sich hierbei bildenden Manganniederschläge eine wechselnde Zusammensetzung (3). Für den bei Oxydation von unterschwefligs. Natrium erhaltenen Niederschlag berechneten Sie aus Ihren Analysen die Formel $KH_3Mn_3O_8$. Bei der Einwirkung des *übermangans. Kali's* auf die *Mono-* und *Polysulfide* der *Alkalien* in der Kälte und in neutraler Lösung bilden sich Schwefelsäure, *Trithionsäure* und Schwefel; in der Kochhitze wird fast aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt.

Edward Divers und M. Shimose (4) beschrieben eine Reaction von *Tellurverbindungen*. Giebt man eine Lösung von Tellurdioxyd in Schwefelsäure in einen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentwickler und leitet das entwickelte Gas in unverdünnte tellurhaltige Schwefelsäure, so zeigt letztere bald die rothe Farbe des Tellursulfoxyds (SO_3Te); bei weiterem Einleiten scheidet sich ein brauner Nie-

(1) Monatsh. Chem. **4**, 738. — (2) Vgl. L. Péan de Saint-Gilles, JB. f. 1858, 581; Fordos und Gélis, JB. f. 1859, 660; H. Buignet, JB. f. 1859, 660. — (3) Es stimmt diefs nicht überein mit den Folgerungen von Morawski und Stingl, welche für den Manganniederschlag, wenn keine freie Säure vorhanden ist, stets dieselbe Zusamensetzung $Mn_4KH_3O_{10}$ annahmen, vgl. JB. f. 1878, 275. — (4) Ber. 1883, 1014; Chem. News **47**, 298; Chem. Soc. J. **43**, 329, 331.

derschlag ab, welcher von Ihnen für *Wasserstoffpertellurid* gehalten wird.

Nach H. Beckurts (1) läfst sich *Phenolphtaleïn* zur Titrirung von *ammoniakalischen* Flüssigkeiten als Indicator nicht verwenden (2), wohl aber *Phenacetolin*.

H. Hager (3) empfahl als scharfes, für kalte und warme Dämpfe brauchbares Reagens auf *Ammoniak* eine Lösung von *salpeters. Quecksilberoxydul*. Ein mit dieser Lösung befeuchteter Glasstab überzieht sich bei Anwesenheit von wenig Ammoniak mit einer weifslichen oder bunt schillernden Schicht, welche durch viel Ammoniak sofort schwarz wird. *Coniïn* giebt mit demselben Reagens in der Kälte weifsliche Dämpfe, *Anilin* in der Wärme eine gelbliche Trübung.

O. Grothe und L. H. Friedburg (4) fanden, dafs der Nachweis von *Ammoniak* mit Nefsler's Reagens nicht gelingt, wenn in der zu prüfenden Lösung gewisse Mengen Chlormagnesium vorhanden sind.

J. H. Gladstone und A. Tribe (5) theilten mit, dafs sich *Hydroxylamin* gegen Nefsler's Reagens in verdünnter Lösung (0,0002 g in 100 ccm Wasser) ebenso verhält wie Ammoniak; in concentrirteren Lösungen erhält man dagegen schwärzliche Niederschläge, oder rothe, welche sich bald schwärzen. Durch ein Kupferzinkelement wird salzsaures Hydroxylamin zu Ammoniak reducirt.

Zur Bestimmung von *salpetriger Säure* zersetzte A. Longi (6) die Nitritlösung durch *Harnstoff* (7) und Essigsäure und bestimmte den entwickelten Stickstoff durch Messung. *Salpeters.* Salze werden zunächst durch eine salzsaure Lösung von arseniger Säure reducirt. Sind beide Säuren vorhanden, so lassen sich dieselben hinter einander mit derselben Quantität der Lösung ihrer Salze bestimmen. Der erforderliche *Apparat* ist von Ihm beschrieben und durch Zeichnung veranschaulicht.

(1) Dingl. pol. J. 249, 426. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1515. — (3) Chem. Centr. 1883, 569 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 81 (Ausz.) — (5) Chem. Soc. J. 43, 344. — (6) Gazz. chim. ital. 13, 469. — (7) Vgl. Piccini, JB. f. 1879, 1085.

Nach L. P. Kinnicutt und J. U. Nef (1) läſst sich die volumetrische Bestimmung der *salpetrigen Säure* in Kalium- und Natriumnitrit mittelst Chamäleonlösung am besten so ausführen, daſs das Salz in mindestens 300 Thln. Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung bis zur Röthung versetzt wird. Es werden dann erst 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und sogleich darauf ein Ueberschuſs der Permanganatlösung zugefügt; die Flüssigkeit wird jetzt stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und mit Oxalsäure zurücktitrirt.

Die Bestimmungsmethode der *Salpetersäure* als *Stickoxyd* (2) ist von C. Böhmer (3) derart modificirt worden, daſs Er das entwickelte Stickoxyd nicht durch Messen, sondern durch Wägen bestimmt. Als Absorptionsmittel des zuvor gewaschenen und getrockneten Stickoxyds benutzt Er eine Lösung von 10 g *Chromsäure* (4) in 10 bis 15 ccm einer 12 procentigen Salpetersäure. Durch einen Kohlensäurestrom treibt Er vor Beginn der Zersetzung die Luft und nach Beendigung das Stickoxyd aus dem Apparate. Die Zusammensetzung des letzteren ist etwas complicirt und ein Vortheil vor der volumetrischen Methode nicht ersichtlich. Die mitgetheilten drei Beleganalysen gaben ziemlich gute Resultate.

H. Wilfarth (5) hat ebenfalls eine *Salpetersäurebestimmung* durch Absorption des mit Eisenchlorür entwickelten Stickoxyds ausgearbeitet; er wandte jedoch als Absorptionsflüssigkeit eine alkalische Lösung von *Wasserstoffsuperoxyd* an; 0,5 g Salpeter werden, nachdem die Luft aus dem Apparate mit Hülfe eines Kohlensäurestromes entfernt ist, durch Erwärmen mit 20 bis 30 ccm concentrirter Eisenchlorürlösung und 60 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht zersetzt, das entwickelte Stickoxyd wird durch Sodalösung gewaschen und gelangt dann in den aus

(1) Am. Chem. J. **5**, 388; Chem. News **48**, 274. — (2) Schloesing, JB. f. 1853, 654; Reichhardt, JB. f. 1870, 955; F. Schultze, JB. f. 1872, 881. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 20. — (4) Vgl. Böhmer, JB. f. 1882, 1270. — (5) Landw. Vers.-Stat. **29**, 439; Chem. Centr. 1883, 700; Rep. anal. Chem. 1883, 278 (Ausz.).

zwei Theilen, einem Kolben und einer Will-Varrentrapp-schen Stickstoffröhre, bestehenden und mit einer Mischung aus 20 ccm titrirter Natronlauge und 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd (2 bis 3 procentig) beschickten Absorptionsapparat. Nach Beendigung der Zersetzung wird abermals Kohlensäure durch den Apparat geleitet und schliefslich die Absorptionsflüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt (1), kurze Zeit stehen gelassen, dann zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und, am besten unter Verwendung von Cochenilletinctur oder Lackmus, mit Natronlauge zurücktitrirt. Eine Reihe von Beleganalysen bewiesen die Genauigkeit der Methode für Salpeter.

Nach A. Longi (2) läfst sich *Salpetersäure* volumetrisch bestimmen durch eine $^1/_{10}$-Normallösung von schwefels. *Zinnoxydul* in verdünnter Schwefelsäure. Zur Erkennung der Endreaction wird mit Diphenylamin blau gefärbt und auf Entfärbung titrirt. 4 Mol. des Zinnsalzes entsprechen 1 Mol. Salpetersäureanhydrid, nach der Gleichung: $4 SnSO_4 + 4 H_2SO_4 + 2 HNO_3 = 4 Sn(SO_4)_2 + 5 H_2O + N_2O$.

Um *Salpetersäure* bei Gegenwart anderer Säuren, welche ihre Reactionen verdecken könnten, wie *Jodwasserstoff*, *Bromwasserstoff*, *Chlorsäure*, *Bromsäure*, *Jodsäure*, *Chromsäure* nachzuweisen, soll man, wie A. Longi (3) vorschlug, die mit kohlens. Natron neutralisirte Lösung mit schwefliger Säure im Ueberschufs behandeln, sodann erwärmen und wiederum mit kohlens. Natron neutralisiren. Durch Kochen werden Chrom und etwa sonst ausfallende Metalloxyde abgeschieden und durch Filtriren entfernt. Das Filtrat wird mit Essigsäure und Bleisuperoxyd (4) gekocht, bis Stärkepapier durchaus nicht mehr gefärbt wird (Entfernung von Brom und Jod.) Das in Lösung gegangene Blei wird mit Natriumsulfat ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne verdampft. In dem mit Wasser

(1) Es bildet sich bei der Oxydation des Stickoxyds etwas salpetrige Säure, welche nur in saurer Lösung durch das Wasserstoffsuperoxyd weiter oxydirt wird. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 482. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 468. — (4) Vgl. Vortmann, JB. f. 1880, 1151; f. 1882, 1265.

ufgenommenen Rückstand wird auf Salpetersäure in gewöhnicher Weise geprüft.

P. T. Austen und J. Ch. Chamberlain (1) empfahlen ür den Nachweis von *Salpetersäure* eine Lösung von *Eisenmmoniumsulfat* (200 g in 1 Liter Wasser, welches 20 ccm onc. Schwefelsäure enthält) als ein mindestens ebenso empfindches und weit haltbareres Reagens wie Eisenvitriollösung.

Die rothe Farbenreaction, welche eine Lösung von *p-Toluiinsulfat* in *Schwefelsäure* mit *Salpetersäure* giebt, läfst sich ach A. Longi (2) zum Nachweise der letzteren Säure vorheilhaft benutzen.

Nach H. Beckurts (3) ist die Angabe unrichtig, wonach *leisalze* das *Leuchten* des *Phosphors* im Apparat von Mitscherch verhindern sollen (4). In Gemischen von Brod oder leisch mit der Phosphormasse von 1 bis 2 Zündhölzchen und 1 bis 0,2 g Bleisalz liefs sich der Phosphor durch deutliches uchten nachweisen, gleichviel ob die Mischungen sofort, oder ch mehrwöchentlichem Stehen destillirt wurden.

E. Täuber (5) bestätigte die Versuche von C. Stünkel, h. Wetzke und P. Wagner (6) über die Bestimmung der *osphorsäure* nach der *Molybdänmethode*. Der Zusatz von nmoniumnitrat vor Ausfällung der Phosphorsäure wirkt günstig, il dadurch die Ausfällung beschleunigt, ein grofser Ueberhufs an Molybdänsäure erspart und dem Niederschlage eine kere — das Lösen in Ammoniak erleichternde — Beschaffenit ertheilt wird; als Auswaschflüssigkeit ist ebenfalls vernnte Ammoniumnitratlösung ohne irgend erheblichen Fehler rwendbar, obwohl der Niederschlag von *phosphormolybdänsmmonium* in Ammoniumnitratlösung etwas leichter löslich ist s in verdünnter Molybdänflüssigkeit. Bei der Fällung des in mmoniak gelösten Niederschlags mit Magnesiamixtur ist all-

(1) Am. Chem. J. **5**, 209. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 465. — Arch. Pharm. [3] **21**, 582. — (4) Schwanert, in Otto's Ausmittelung Gifte, 5. Aufl., S. 16. — (5) Landw. Vers.-Stat. **29**, 333. — (6) JB. f. 2, 1271.

mählicher Zusatz der letzteren und beständiges Umrühren erforderlich.

G. C. Caldwell (1) gab die Methode von H. Pemberton (2) zur *volumetrischen Bestimmung* der *Phosphorsäure* mittelst einer Normallösung von *molybdäns. Ammoniak* befriedigende Resultate. Zur Erleichterung des Filtrirens bei der Prüfung auf die Endreaction gab Er eine Vorrichtung an.

A. Bertrand (3) fand, daſs bei der Analyse von *Phosphaten* die Anwesenheit von *Kieselsäure* für die Bestimmung der *Phosphorsäure* mittelst *Molybdänsäure* unschädlich sei (4), da der gelbe Niederschlag, welchen Kieselsäure mit Molybdänsäure bildet, nur in sehr kleiner Menge entsteht und der gröſste Theil der Kieselsäure bei Behandlung des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak auf dem Filter zurückbleibt (5).

D. Lindo (6) schrieb in einigen mehr an Umfang als an Inhalt bedeutenden Abhandlungen über die Bestimmung der *Phosphorsäure* als Magnesiumpyrophosphat. Erwähnt sei daraus die Löslichkeit von *Magnesiumammoniumphosphat* in Lösungen von Chlorammonium, Ammoniumoxalat und -citrat :

6 g Chlorammonium in 100 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniaklösung von 6,34 Proc. lösten von dem Magnesiumniederschlag eine Menge = 0,0029 $Mg_2P_2O_7$.

1 g Ammoniumoxalat in 110 ccm Wasser und Ammoniak lösten = 0,0061 $Mg_2P_2O_7$.

2 g Citronensäure in überschüssigem Ammoniak lösten = 0,0147 $Mg_2P_2O_7$.

Durch einen Ueberschuſs von Magnesiamixtur wird diese Löslichkeit gröſstentheils oder gänzlich aufgehoben.

Th. S. Gladding (7) hält in Erwiderung einer Bemerkung von D. Lindo (8) betreffs der Bestimmung von *Phosphorsäure* als *Magnesiumpyrophosphat* eine Correction für die Löslichkeit der phosphors. Ammoniakmagnesia in 3 procentigem Am-

(1) Chem. News 48, 61. — (2) JB. f. 1882, 1271. — (3) Monit. scientif. [3] 13, 1107. — (4) Vgl. W. Knop, JB. f. 1857, 575. — (5) Vgl. dazu Fresenius, quantit. Analyse (1875), 1, 405. — (6) Chem. News 48, 217, 280, 289. — (7) Chem. News 47, 71, 117 (Corresp.). — (8) Daselbst 47, 9 (Corresp.).

moniak (1) für überflüssig, da diese Löslichkeit nicht in Betracht komme, falls keine gröfseren Mengen von Salmiak in der Flüssigkeit gelöst sind (1000 ccm 3 procentige Ammoniakflüssigkeit lösen 0,15 mg P_2O_5 (2)).

Zur Prüfung von *pyrophosphors. Magnesia* auf Reinheit empfahl B. Tollens (3) neuerdings (4) Uebergiefsen mit salpeters. Silber nach dem Glühen; waren der phosphors. Ammoniakmagnesia *basisch-phosphorsaure* oder *citronensaure Salze* von *Kalk* oder *Magnesia* beigemengt, so tritt in der Kälte in einigen Stunden, schnell beim Erwärmen Gelbfärbung ein.

R. Ulbricht (5) nimmt die Priorität der von K. Broockmann (6) vorgeschlagenen Methode der Wägung von *Magnesiumpyrophosphat* für sich in Anspruch (7).

K. Broockmann (8) betrachtet den Titer der *Uranlösung*, wie sie zur Titrirung von *Phosphorsäure* (9) gebraucht wird, als veränderlich und hat eine Tabelle ausgearbeitet, aus welcher abgelesen werden kann, wieviel Milligramm Phosphorsäure einem Cubikcentimeter Uranlösung entsprechen, wenn 20 ccm, 21 ccm u. s. w. bis 40 ccm Uranlösung verbraucht worden sind. Nach dieser Tabelle entspricht bei dem Verbrauche von 20 ccm Uranlösung 1 ccm 0,00498 g P_2O_5, bei dem Verbrauche von 40 ccm dagegen 1 ccm 0,005140 g P_2O_5. A. E. Haswell (10) hat diese Tabelle für die Werthe von 1 bis 20 ccm ergänzt.

A. Stelling (11) erklärte es für nothwendig, zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in sogenanntem *Leimkalk* den Niederschlag

(1) Wie sie früher von Fresenius (quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 333) empfohlen wurde; vgl. JB. f. 1869, 860, 861; f. 1873, 919; f. 1880, 1160. — (2) Nach Stünkel, Wetzke und Wagner, in der im JB. f. 1882, 1271 besprochenen Arbeit. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 426 (Ausz.). — (4) Vgl. A. Grupe und B. Tollens, JB. f. 1881, 1172. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 231 (Corresp.). — (6) JB. f. 1882, 1273. — (7) Ulbricht bezieht sich auf Seine im JB. f. 1880, 1222 besprochene Arbeit. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 90 (Ausz.). — (9) Leconte, JB. f. 1853, 642; Pincus, JB. f. 1859, 667; Bödecker, JB. f. 1861, 823; C. Mohr, JB. f. 1880, 1158; siehe auch Fresenius, quantit. Anal. 1875, S. 411. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 91 (Ausz.). — (11) Rep. anal. Chem. 3, 105.

von phosphors. Kalk, dem noch organische Stoffe beigemengt sind, zuvor mit Salpeter und Soda zu schmelzen.

Ch. Taquet (1) brachte eine Notiz über Fällbarkeit der *Phosphate* von *Eisen* und *Thonerde* durch schwefels. Kalk.

E. A. Grete (2) theilte eine Bestimmungsmethode der *Phosphorsäure* in *eisen-* und *thonerdehaltigem* Materiale mit. Dieselbe beruht auf der Löslichkeit des — mit Natriumacetat gefällten — Eisen- und Thonerdephosphats in weins. oder citronens. Ammoniak und der Fällbarkeit der Phosphorsäure aus dieser Lösung durch Magnesiamixtur.

A. Mollenda (3) hat eine *Titrirmethode* angegeben zur *Bestimmung* der *Phosphorsäure* in den *Superphosphaten*. 10 g des zerriebenen und gesiebten Superphosphats werden in Wasser gelöst, die Lösung wird auf 500 ccm aufgefüllt, vier Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen und filtrirt. Aus 100 ccm des Filtrates (= 2 g Superphosphat) wird der Kalk in der Siedehitze durch oxals. Natron ausgefällt (4) und das Filtrat sammt dem Waschwasser nach Zusatz einiger Tropfen neutraler Lackmustinctur titrirt. Hierzu kann eine Natriumcarbonatlösung von bekanntem Gehalt (0,0265 g in 1 ccm) angewandt werden, oder eine Halbnormal-Aetznatronlösung. Im ersteren Falle mufs bei Siedehitze titrirt werden, bis die Flüssigkeit deutlich blau erscheint, man kocht dann noch einige Minuten und läfst erkalten; nimmt die Flüssigkeit nach dem Erkalten eine rothviolette Farbe an, so wird von Neuem erhitzt und von der Natriumcarbonatlösung zugesetzt; dies mufs so lange wiederholt werden, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten blau bleibt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: $2NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$. Einfacher ist die Titrirung mit Aetznatronlösung, welche in der

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 303. — (2) Landw. Vers.-Stat. **28**, 467. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 155; Chem. News **47**, 231. — (4) Die Ausfällung des Kalkes mufs vorgenommen werden, weil das Superphosphat Gyps beigemengt enthält, welcher durch die spätere Titrirung mit kohlens. Natron umgesetzt werden würde.

usgeführt werden kann; die Gegenwart von oxals. oder ls. Ammon (bei der Analyse von Ammoniaksuperphosphat) n nach Ihm ohne Nachtheil, da eine Zersetzung in der ıicht zu befürchten wäre. Auch läfst sich ein Filtriren ıusfällung des oxals. Kalkes umgehen, wenn *Phenol-* ı (1) als Indicator benutzt und direct mit Natronlauge thfärbung titrirt wird. Auch *Phenacetolin* (2) hat Er cator verwendet. Enthält ein Superphosphat freie Schwe- oder Phosphorsäure, so mufs vor der Abscheidung des so lange kohlens. Natron tropfenweise zugefügt werden, Flüssigkeit sich eben zu trüben beginnt.

ı Dingler's polytechnischem Journal (3) fanden Arbeiten über *Bestimmung* der *Phosphorsäure* in *Dünge-* (4) eine eingehende Besprechung. Als Resultat derselben ich, dafs das Verfahren zur Bestimmung der „citratlös- Phosphorsäure in Präcipitaten, wie sie von Joulie (5) n Petermann (6) angestrebt wurde, unbrauchbar ist, er Befund an citratlöslicher Phosphorsäure abhängig ist r Art der Citratlösung (ob neutral oder ammoniakalisch), r Digestionsdauer und Temperatur, sowie von der An- eit von Gyps, Chlorcalcium und kohlens. Kalk (7). Das ren zur Bestimmung der *zurückgegangenen Phosphorsäure* *erphosphaten* mittelst citronens. Ammoniums ist in seiner n Form für die Ausübung der Düngercontrole ebenfalls nwendbar. Hervorgehoben wurde namentlich, dafs die ische Beschaffenheit des Superphosphates, welche für die

Vgl. übrigens G. Tobias, JB. f. 1882, 1274. — (2) P. Degener, 881, 1156; G. Lunge, JB. f. 1882, 1256. — (3) Dingl. pol. J. 247, — (4) P. Wagner, JB. f. 1882, 1429; Herzfeld und Feuer- B. f. 1881, 1171; Petermann, JB. f. 1879, 1125; Wagner und ır, JB. f. 1881, 1287; A. König, JB. f. 1881, 1168; R. Wagner, 881, 1286; Erlenmeyer, JB. f. 1881, 1289; Fleischer, JB. f. 30; f. 1881, 1287; Ollech und Tollens, JB. f. 1882, 1275; he Versammlung, JB. f. 1882, 1327; Gladding, JB. f. 1882, 1275. B. f. 1873, 921. — (6) JB. f. 1879, 1125. — (ischer, 882, 1430.

Vertheilung im Boden wahrscheinlich von grofser Bedeutung ist, durch die Citratanalyse nicht zum Ausdruck kommt, weil zu derselben grobkörnige wie feinkörnige Proben zunächst zu einem feinen Brei gerieben werden.

Millot (1) verglich die Methode von Gladding (2) zur Bestimmung der *zurückgegangenen Phosphorsäure* mit der in Frankreich üblichen, welche darin besteht, 1 g Superphosphat mit 40 bis 50 ccm concentrirtem und stark ammoniakalischem Ammoniumcitrat 12 bis 15 Stunden in Berührung zu lassen. Er kam zu dem Schlufs, dafs die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate nicht wesentlich von einander abweichen; Dicalciumphosphat, die sauren Phosphate von Eisen und Aluminium und die normalen Phosphate gehen in Lösung, während sich von den basischen Phosphaten $2 P_2O_5 . 3 M_2O_3$ und $P_2O_5 . 2 M_2O_3$ nur äufserst wenig löst.

Pearce (3) bestimmte *Arsen* in *Erzen* und *Hüttenproducten* durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Fällung der ausgelaugten Arsensäure als arsens. Silber und Bestimmung des Silbers im Niederschlag durch Abtreiben oder durch Lösen in Salpetersäure und Titriren mit Rhodanammonium.

Lecroy W. Mc Cay (4) hat zur Bestimmung des *Arsens* dieselbe *volumetrische Methode* angegeben, welche Kratschmer und Sztankowánszky (5) zur Bestimmung von Phosphorsäure verwandten. Er fügt zu der neutralen, zum Kochen erhitzten Lösung von Arsensäure aus einer Bürette Normallösung von salpeters. Silber in kleinem Ueberschufs hinzu; bei starkem Umrühren setzt sich der Niederschlag gut ab; man läfst auf etwa 40° erkalten und dann aus einer zweiten Bürette verdünnte Ammoniaklösung tropfenweise zufliefsen, so lange als sich noch ein Niederschlag bildet (6); das Silberarseniat wird abfiltrirt, ausgewaschen und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Fil-

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 101. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1275. — (3) Dingl. pol. J 249, 529 (Ausz.). — (4) Chem. News 48, 7. — (5) JB. f. 1882, 1272; vgl. auch E. Perrot, JB. f. 1881, 1178. — (6) Die Flüssigkeit darf keine alkalische Reaction annehmen, da sonst Silberoxyd ausgefällt wird.

trat das überschüssige Silber nach Volhard (1) titrirt. Der gefundene Silbergehalt wird von dem der zugefügten Normallösung abgezogen. Aus dem verbrauchten Silber berechnet sich der Arsengehalt (100 Ag = 23,15 As). Vergleichende Bestimmungen nach dieser volumetrischen und nach der gewichtsanalytischen Methode ergaben gut übereinstimmende Resultate.

Auf dem nämlichen Principe beruht die Methode von R. Pearce, beschrieben von A. H. Low (2), zur Bestimmung des *Arsens* in *Erzen*. Die fein gepulverte Substanz wird durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen, mit Wasser ausgezogen, mit Salpetersäure angesäuert, zur Vertreibung von Kohlensäure und salpetriger Säure aufgekocht und nach der Abkühlung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt bis zu ganz schwach alkalischer Reaction. Hat sich ein Niederschlag (Thonerde u. s. w.) gebildet, so wird filtrirt, dem Filtrat Silbernitrat in leichtem Ueberschuſs zugefügt (3) und in dem abfiltrirten ausgewaschenen Silberarseniat der Silbergehalt bestimmt, am einfachsten durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und Titriren mit *sulfocyans. Ammonium* (4).

Von W. Fresenius (5) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daſs der sehr allgemeine und oft beträchtliche *Arsengehalt* des *Glases* leicht zu Irrthümern bei der *Nachweisung* von *Arsen* nach dem Verfahren von Fresenius und Babo (6) Veranlassung geben könne. Zu den Versuchen dienten drei Glasproben, von denen die erste (A) 0,2 Proc., die zweite (B) 0,08 Proc., die dritte (C) eine in 1 g nicht bestimmbare Menge Arsen enthielt; völlig arsenfreies Glas konnte überhaupt nicht erhalten werden (7). Wurde eine arsenfreie Mischung von Cyan-

(1) JB. f. 1874, 998 und JB. f. 1877, 1074. — (2) Chem. News **48**, 85. — (3) Ein Niederschlag von Silberoxyd bildet sich in der schwach alkalischen Flüssigkeit nicht bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat; vgl. Lecroy W. Mc Cay, Chem. News **48**, 168 (Corresp.). — (4) Volhard, JB. f. 1877, 1074. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 397. — (6) Ann. Chem. Pharm. **49**, 287; vgl. JB. f. 1881, 1174. — (7) Bei der Fabrikation des Glases wird der Schmelze zum Zwecke der Entfärbung arsenige Säure zugesetzt.

kalium und Soda in Röhren der Glassorten A und B im Kohlensäurestrom erhitzt, so entstand bei schwachem und kurzem Erhitzen zwar kein Arsenanflug, bei stärkerem und längerem dagegen ein sehr starker Spiegel, während die Glasröhre der Sorte C in diesem Falle einen schwachen Spiegel gab. Wurde die Mischung von Cyankalium und Soda in einem Porcellanschiffchen eingeführt, so entstand ein Spiegel nur dann, wenn die geschmolzene Masse durch absichtliches Drehen der Röhre oder durch Spritzen mit der Glaswandung in Berührung kam. Beim Erhitzen einer kleinen Menge gepulverten Glases (A) im Wasserstoffstrome wurde ebenfalls ein deutlicher Arsenspiegel beobachtet, während eine Röhre von demselben Glase für sich im Wasserstoffstrome erhitzt nur eine *Braunfärbung* der von der Flamme getroffenen Stelle zeigte, welche nach Ihm ebenfalls auf den *Arsengehalt, nicht auf den Bleigehalt* zurückzuführen ist. Durch Auskochen des gepulverten Glases (A) mit kohlens. Natron wurden nachweisbare Mengen Arsen aufgenommen, während Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 nichts von demselben auszog. Nach diesen Versuchen ist die Verwendung möglichst arsenfreien Glases bei dem analytischen Nachweise des Arsens — besonders nach dem Fresenius-Babo'schen Verfahren — dringend zu empfehlen, ebenso die Anwendung eines Porcellanschiffchens zur Aufnahme der Reductionsmischung. Das Erhitzen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefäſsen ist zu vermeiden.

H. Fleck (1) besprach den Nachweis von *Arsenik* in *Gebrauchsgegenständen* und hebt namentlich hervor, daſs es bei der weiten Verbreitung des Arseniks im Mineral- und im Pflanzenreiche viel leichter für den Chemiker sei, Spuren von Arsenik zu finden, als die Abwesenheit desselben sicher festzustellen. Die groſse Genauigkeit der Arsenikprobe mit Hülfe des Marsh'schen Apparates ermöglicht den Nachweis von $^1/_{50}$ mg Arsenik. Eine so geringe Quantität kann durch die verwendeten Reagentien hineingelangen, selbst wenn dieselben *einzeln*

(1) Rep. anal. Chem. **3**, 17.

geprüft keinen Arsenspiegel lieferten. Nach Ihm ist das Auftreten eines Arsenikspiegels abhängig 1) von der Menge des Untersuchungsobjectes; 2) von der Art und Menge der angewendeten Reagentien; 3) von der Zeitdauer des Prüfungsverfahrens; 4) von der Intensität des Gasstromes im Apparate. Die zu prüfenden Objecte (Gewebe, Tapeten u. s. w.) digerirt Er 18 bis 24 Stunden lang mit 50 bis 100 g 25 procentiger Schwefelsäure; 200 g der letzteren werden zuvor mit 10 g Zink im Marsh'schen Apparate geprüft und als relativ rein betrachtet, wenn bei einem Gasstrome von höchstens 1 Liter in 15 Minuten während einer halben Stunde in einem schwer schmelzbaren Glasrohre von 2 mm Durchmesser ein Arsenikspiegel nicht zum Vorschein kommt. Die 25 procentige Schwefelsäure schliefst die animalische oder vegetabilische Faser vollständig auf; höchst selten ist ein Zusatz von 3 bis 5 g reiner Salpetersäure nothwendig. War diese zugesetzt, so mufs sie nach beendeter Einwirkung durch Eindampfen völlig verflüchtigt werden. Das Volumen der Flüssigkeit wird sodann auf 200 ccm verdünnt; 20 ccm werden mit 10 g des geprüften Zinks in den Marsh'schen Apparat gebracht. Tritt nach halbstündiger Gasentwicklung kein Arsenikspiegel auf, so fügt man weitere 20 ccm der Flüssigkeit hinzu und wiederholt dies von halber zu halber Stunde. Tritt nach Zusatz der ersten 20 bis 30 ccm innerhalb der ersten 10 Minuten im glühenden Glasrohr ein deutlicher Arsenspiegel auf, so kann man auf eine quantitative Bestimmung des Arsens in der Restflüssigkeit — durch Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoffs u. s. w. — rechnen.

Zur Prüfung von *concentrirter Schwefelsäure* auf *Arsen* empfahl H. Hager (1) Erhitzen mit etwas Zinnchlorür; arsenhaltige Säure färbt sich gelblich bis braun.

Zur Befreiung des *Zinks* von *Arsen* schlug Selmi (2) vor, in das geschmolzene Metall ein Stück Salmiak einzutauchen; das Arsen soll sich als Arsenchlorür verflüchtigen.

(1) Zeitschr. anal. Chem 1883, 556 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 76 (Ausz.).

L. Schmelck (1) hat für das Staatsphysikat in Christiania einen Vorschlag zu einem *Reglement* für *Arsenuntersuchungen* ausgearbeitet. Es sei daraus hervorgehoben, daſs von Zeugen, Papier, Rouleaux, Tapeten 200 qcm, von trockenen Farben 1 g zur Untersuchung verwandt werden sollen und daſs der betreffende Gegenstand für arsenhaltig erklärt wird, wenn er im Marsh'schen Apparate bei 20 Minuten langem Glühen des Rohres und bei einer Gasentwickelung, die auf der Spitze des Rohres eine 4 bis 8 mm lange Flamme giebt, einen dunklen Arsenbeschlag verursacht, welcher in seiner Gröſse einem vermittelst 0,1 mg arseniger Säure dargestellten Spiegel entspricht oder denselben übersteigt. Der Beschlag muſs sich in einer 2 procentigen Lösung von unterchlorigs. Natron auflösen; geschieht dies nur theilweise (Gegenwart von Antimon), so wird die auf diese Weise entstandene Lösung mit Salzsäure gekocht, bis dieselbe nicht mehr nach Chlor riecht und abermals im Marsh'schen Apparate geprüft.

In einem Commissionsberichte (2) über die Prüfung englischer Fabrikate auf *Arsen* werden behufs gesetzlicher Bestimmungen über den Nachweis des Arsens und die Zulässigkeit bestimmter Maximalgehalte in den Waaren detaillirte Vorschläge gemacht.

G. Thoms (3) schlug Normen für eine allgemeine *Tapetencontrole* vor. — Auch E. Reichardt (4) schrieb über Schädlichkeit und Prüfung *arsenhaltiger Tapeten* und *Farben*. Er empfahl zur qualitativen wie quantitativen Prüfung auf Arsen abermals (5) an Stelle der Marsh'schen Probe Einleiten des arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffgases in salpetersäurehaltige Silberlösung.

R. Otto (6) vermuthet, daſs die gelbe Färbung, welche bei Einwirkung von *Arsenwasserstoff* auf *neutrale Silbernitratlösung*, deren Verdünnung nicht über 1 : 7 hinausgeht, zuerst

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 321. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 5. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 475 (Ausz.). — (4) Arch. Pharm. [3] **22**, 271. — (5) Vgl. JB. f. 1880, 1165. — (6) Arch. Pharm. [3] **21**, 583.

(vor Abscheidung des metallischen Silbers) entsteht, nicht durch arsenigs. Silber, sondern durch ein in Lösung befindliches *Oxydulsalz* des *Silbers* bedingt wird. Bei ruhigem Stehen entfärbt sich die gelbe Lösung etwa im Verlauf von 2 Stunden unter Abscheidung von Silber, bei Verdünnung mit Wasser sofort unter Abscheidung von Silber und Silberoxyd.

C. Bischoff (1) hat beobachtet, dafs *arsenige Säure* unter dem Einflufs von Schimmelpilzvegetationen in *Arsenwasserstoff* übergeführt werden kann (2). Der Nachweis des letzteren liefs sich bei Gelegenheit des Vergiftungsfalles eines Pferdes führen; das feuchte, aus gequetschtem Hafer, Mais und Erbsen bestehende Futter, welchem Arsenik untermischt worden war, exhalirte nach mehrwöchentlichen Stehen in einem Glase penetranten Geruch nach Arsenwasserstoff, der auch durch seine chemischen Reactionen identificirt wurde. Ferner wies Er auf ähnliche Erscheinungen an älteren, exhumirten Leichen hin, welche in verschiedenen Fällen einen Geruch nach Kakodylverbindungen ausströmten, wenn der Tod durch Arsenvergiftung erfolgt war.

Zum Nachweis der *Arsensäure* im Gang der qualitativen Analyse empfahl E. Salkowski (3), die Lösung des Schwefelarsens in rauchender Salpetersäure, nachdem diese gröfstentheils durch Abdampfen entfernt ist, mit in Wasser aufgeschwemmtem kohlens. Kalk oder Baryt zu erwärmen, zu filtriren und das Filtrat mit Silbernitrat zu prüfen.

C. Bodewig (4) hat eine Arbeit veröffentlicht über die Bestimmung der *Borsäure* in *Borosilicaten*. Er fand die Methoden zur Trennung der *Kieselsäure* von der *Borsäure* wenig genau, die Methode der Reinigung des *Borfluorkaliums* von beigemengtem *Kieselfluorkalium* (5) sogar völlig unbrauchbar, da sich nach Ihm das Borfluorkalium bei mehrfachem Abdampfen mit Ammon zersetzt. — Er verfuhr daher so, dafs Er die Hauptmenge der Kieselsäure zunächst mit kohlens. Ammon abschied,

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 310. — (2) Vgl. dazu J. Giglioli, JB. f. 1881, 1009. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 123. — (4) Zeitschr. Kryst. 8, 211. — (5) Vgl. Fresenius, quantitat. Analyse, 6. Aufl., S. 424.

das Filtrat bis zur Zersetzung des kohlens. Ammons eindampfte und sodann eine ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzufügte (1). Durch dreimalige Behandlung mit der Zinklösung gelang es ihm, die letzten Reste von Kieselsäure zu entfernen. Es scheint sich jedoch etwas Borsäure an Zink gebunden auszuscheiden, da die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. Mehr empfiehlt es sich, die Hauptmenge der Kieselsäure mittelst Chlorammonium abzuscheiden, sodann nach der Methode von Marignac (2) Chlormagnesium (die 14 fache Menge der Borsäure) zuzufügen und einzudampfen. In dem geglühten Rückstand ist dann die Magnesia, Chlor und Kieselsäure (der durch Salmiak nicht abgeschiedene Rest, welcher in $MgSiO_3$ übergegangen ist) zu bestimmen. Will man die Borsäure als Borfluorkalium bestimmen, so mufs man das Chlorammonium durch überschüssig zugesetzte Kalilauge zerstören und soviel Flufssäure zufügen, dafs beim Eindampfen saure Dämpfe weggehen. Nachdem durch Behandlung des Rückstandes mit einer Lösung von essigs. Kalium das Fluorwasserstoff-Fluorkalium entfernt ist (3), behält man im Rückstand Borfluorkalium, welches mit Kieselfluorkalium verunreinigt ist; man hat letzteres dann nach Berzelius gesondert zu bestimmen. — Die Bestimmung der *Borsäure* durch *Titration* nach E. F. Smith (4) fand Er für unlösliche Borate ganz unbrauchbar.

In einem Referat des Repertoriums der analytischen Chemie (5) wird zur Prüfung von *Portland-Cement* die Behandlung mit verdünnter Salzsäure empfohlen. Zusatz von *Kalkstein* oder *Kreide* giebt sich dann durch Kohlensäureentwicklung, Zusatz von *Hochofenschlacke* durch Ausscheidung von Schwefel und Auftreten von Schwefelwasserstoff zu erkennen. — Ausführlicher ist die Untersuchung von *Portlandcement* auf beigemengte *Hochofenschlacke* von C. Heintzel (6) ausgeführt worden.

(1) Vgl. Fresenius, quantitat. Analyse, 6. Aufl., S. 650. — (2) Daselbst, S. 422; JB. f. 1862, 568. — (3) Vgl. Fresenius, quantit. Analyse, 1875, 1, 423. — (4) JB. f. 1882, 1279. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 73. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 107 (Ausz.).

Nach Ihm macht ein hoher *Schwefelgehalt* (Portlandcement enthält höchstens 0,5, Schlacke 1 bis 2 Proc. Schwefel) und ein beträchtlicher *Mangangehalt* den Cement zwar der Beimengung von Schlackenmehl verdächtig, doch reichen die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nicht hin, um eine solche mit Sicherheit zu constatiren. Weitere Anhaltspunkte werden durch Abschlämmen (Portlandcement ist specifisch leichter als Schlackenmehl) sowie durch die mikroskopische Untersuchung gegeben.

O. Hehner (1) analysirte eine Probe von *Neuseeland-Kohle.*

Ledebur (2) fand, dafs beim Ueberleiten von etwa 1 Liter Luft durch ein mit glühenden Holzkohlenstückchen angefülltes Verbrennungsrohr bei niedriger Temperatur mehr *Kohlensäure*, bei hoher mehr *Kohlenoxyd* entsteht. Bei circa 350° bildeten sich 78,6 Proc. Kohlensäure und 21,4 Proc. Kohlenoxyd, bei Gelbgluth (circa 1100°) dagegen nur 1,3 Proc. Kohlensäure und 98,7 Proc. Kohlenoxyd.

Nach J. E. Stead (3) ist die *organische Substanz*, welche beim Lösen des *Eisens* in Salpetersäure entsteht, auch in Natronlauge löslich und zwar mit bedeutend dunklerer Farbe; Er modificirte demgemäfs die *colorimetrische Methode* zur *Bestimmung* von *Kohlenstoff* in *Eisen* und *Stahl* (4) dadurch, dafs Er die salpeters. Lösung mit Natronlauge übersättigte und dann die Färbung mit einer ebenso hergestellten Eisenlösung von bekanntem Kohlenstoffgehalt verglich. — Er beschrieb ein zu diesem Zweck von Ihm construirtes *Chromometer*.

Hans v. Jüptner (5) oxydirte zur Bestimmung des *Gesammtkohlenstoffs* in *Eisen* und *Stahl* 2,5 bis 3,5 der Spähne direct mit der 4 bis 5 fachen Menge Chromsäure und circa 300 ccm Schwefelsäure von 1,4 bis 1,6 spec. Gewicht. Die entwickelte Kohlensäure wird im Kaliapparate absorbirt.

(1) Anal. 8, 133. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 151 (Ausz.). — (3) Chem. News 47, 285; Chem. Centr. 1883, 771 (Ausz.). — (4) Eggertz, JB. f. 1863, 690; f. 1876, 989. — (5) Chem. Centr. 1883, 778 (Ausz.).

Zur Bestimmung von *Kohle* im *Gufseisen* bringt A. Breneman (1) den beim Auflösen erhaltenen Rückstand auf ein in einem *Platinrohr* angebrachtes *Asbestfilter*; der Filtrirapparat wird schliefslich in ein Verbrennungsrohr von Porcellan eingeführt und im Sauerstoffstrom bei Gegenwart von Kupferoxyd erhitzt.

Auch A. B. Clemence (2) empfahl zur Bestimmung der *Kohle* im *Stahl* die Benutzung eines *Platinrohres* mit *Asbestfilter*; ersteres ist so eingerichtet, dafs nach dem Trocknen bei 150 bis 175° in ihm die Verbrennung unter Durchleitung eines Sauerstoffstromes vorgenommen werden kann.

G. Zabudsky (3) bestimmte *Kohlenstoff* in *Gufseisen* und *Stahl* durch Zerreiben des feinvertheilten Eisens mit der 20 fachen Gewichtsmenge einer aus gleichen Theilen hergestellten Mischung von Kupfersulfat und Chlornatrium, welches zuvor mit Wasser zu einem Teig angerührt ist. Die gleichförmig zerriebene Masse wird zuerst ohne, dann mit Salzsäure schwach erwärmt und der Kohlenstoffrückstand auf ein Asbestfilter gebracht.

E. Salfeld (4) schrieb über die Dauer der *spectralanalytischen Reaction* von *Kohlenoxyd* im Blut (5). Das ohne Zusatz fremder Agentien (6) vier Wochen lang aufbewahrte Blut durch Kohlenoxyd Vergifteter zeigte nach der Reduction mit Schwefelammon noch immer zwei Spectrallinien. Nach zwei Monaten war das Kohlenoxyd durch die Spectralanalyse nicht mehr nachweisbar. — Mit Bezug auf diese Angabe machte C. H. Wolff (7) gleichfalls Mittheilungen über diesen Gegenstand (8). Die von Ihm aufbewahrten kohlenoxydhaltigen Blutproben zeigten nach drei Jahren das Spectrum des Kohlenoxyds

(1) Chem. News **48**, 168. — (2) Chem. News **48**, 206. — (3) Ber. 1883, 2318 (Ausz.). — (4) Rep. anal. Chem. **3**, 35. — (5) Hoppe, JB. f. 1865, 745; Hoppe-Seyler, med.-chem. Untersuchungen, **2**, 1867, S. 202; Jäderholm, die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung, Berlin 1876. — (6) Jäderholm empfahl Boraxlösung. — (7) Rep. anal. Chem. **3**, 82. — (8) Vgl. auch Wolff, JB. f. 1880, 1172.

in derselben Deutlichkeit. Er betonte jedoch, dafs es Fälle gebe, in denen sich an der Leiche der Kohlenoxydtod nicht constatiren lasse, nämlich dann, wenn der Vergiftete noch lange genug in reiner Luft athmete, um das Kohlenoxyd wieder aus dem Blute auszuscheiden, und erst nach einigen Stunden durch die im Körper bewirkten Veränderungen der Tod eintrat.

J. v. Fodor (1) empfahl zum Nachweis von *Kohlenoxyd* mit neutraler *Palladiumchlorürlösung* (2) getränktes Filtrirpapier, welches durch schwarzgraue Färbung die Gegenwart von Kohlenoxyd anzeigen soll. Dies Reagens ist jedoch gewifs mit Vorsicht anzuwenden, da *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelammonium*, *Sumpfgas*, *Aethylen*, *Wasserstoff*, *Ozon* und *Ammoniak (?)* (3) die nämliche Reaction geben.

Von A. Müntz und E. Aubin (4) wurden *Bestimmungen* der *Kohlensäure* ausgeführt, welche die *Luft* an verschiedenen Punkten der Erde enthält. Es dienten zu diesem Zwecke mit durch Kali getränkten Bimsstein angefüllte Röhren, durch welche bei Gelegenheit der Expeditionen zur Beobachtung des Venusdurchganges an den verschiedenen Stationen ein gemessenes Volumen Luft durchgesaugt worden war. Es ergab sich, dafs der Kohlensäuregehalt der Luft an den sehr entfernten Punkten nicht bedeutend von demjenigen Europa's abweicht. Die Schwankungen werden durch Wind und Wetter beeinflufst. Regelmäfsig zeigten die in der Nacht entnommenen Luftproben einen höheren Gehalt als die am Tage entnommenen. Auf der südlichen Hemisphäre wurden im Mittel etwas niedrigere Resultate als auf der nördlichen erhalten, nämlich in 10000 Thln. 2,71 gegen 2,82 Vol. Das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen war 2,78.

M. Hönig und E. Zatzek (5) zeigten, dafs sich *Kohlen-*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 81 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1175. — (3) R. Böttger, Zeitschr. anal. Chem. 1883, 81 (Ausz.) und Schneider, ebendaselbst; betreffs des Ammoniaks widerspechen sich die Angaben von Fodor und von Schneider. — (4) Compt. rend. **96**, 1793; Ann. chim. phys. [5] **16**, 238; vgl. JB. f. 1882, 1281. — (5) Monatsh. Chem. **4**, 733.

säure neben *Sulfiden*, *Sulfiten* und *Thiosulfaten* der Alkalien bestimmen lasse, wenn man die zu untersuchende Substanz in einem geeigneten Apparate mit einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung oxydire (1) und sodann mit verdünnter Säure (Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure) zersetze. Das entwickelte Gas wird durch eine verdünnte und schwach angesäuerte Permanganatlösung geleitet, um es von etwa noch beigemengter schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zu befreien, sodann durch Chlorcalcium getrocknet und durch Kalilauge absorbirt. Nach dem Durchsaugen von trockener Luft findet man die Kohlensäure aus der Gewichtszunahme des mit Kalilauge beschickten Absorptionsapparates.

A. Müntz (2) bestimmte *Schwefelkohlenstoff* in dem *Sulfocarbonat* des Handels durch Zersetzung von 30 ccm des letzteren mit 100 ccm einer gesättigten Lösung von Zinksulfat und 100 ccm Wasser. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und in Petroleum condensirt. Durch einfaches Ablesen der Volumvermehrung erfährt man das Volumen des übergegangenen Schwefelkohlenstoffs und durch Multiplication mit 1,27 sein Gewicht. Als constante Correction des abgelesenen Volumens wird 0,2 ccm addirt. Die Methode ist mehr für commercielle als wissenschaftliche Zwecke berechnet.

In ähnlicher Weise bestimmte E. Fallières (3) den Gehalt an *Schwefelkohlenstoff* im *Sulfocarbonat*. Er zersetzte dasselbe durch Natriumdisulfitlösung von 35° Beaumé, fügte nach einer Stunde Ammoniak hinzu und schüttelte mit einer bestimmten Menge Benzin aus. Die Vergrößerung des Benzinvolumens giebt auch hier den Maßstab für den Schwefelkohlenstoffgehalt, dessen Berechnung durch beigegebene Tabellen erleichtert wird. — Guyot Dannecy (4) führte die *Werthbestimmung* der *Kaliumsulfocarbonate* aus, indem Er dieselben durch 10 procentige Chlorzinklösung bei 60° zersetzte, den ab-

(1) Vgl. diesen JB. S. 1537. — (2) Compt. rend. **96**, 1480; Monit. scientif. [3] **13**, 650. — (3) Compt. rend. **96**, 1799. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 290 (Ausz.).

destillirenden Schwefelkohlenstoff in gut gekühlter Vorlage condensirte und diesen, ebenso wie das abgeschiedene und getrocknete Schwefelzink bestimmte.

O. Hehner und H. S. Carpenter (1) beschrieben eine Methode der *Analyse* von *Sulfocarbonat*, wie dieses als Lösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium in den Handel kommt. Zu 3 bis 5 g dieser Lösung wird eine starke Bleiacetatlösung gesetzt bis zur vollständigen Fällung. Die Flüssigkeit wird alsdann aus einer Retorte destillirt und der übergehende Schwefelkohlenstoff durch concentrirte alkoholische Kalilösung absorbirt. Das entstandene Xanthat wird nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure vermittelst Kupfersulfatlösung (12,47 g im Liter) titrirt. Wenn bei Zugabe der Kupferlösung kein Niederschlag von gelbem Kupferxanthat mehr abgeschieden wird, wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf eine doppelte Lage Filtrirpapier gebracht und der Fleck auf dem unteren Papier mit Ferrocyankaliumlösung geprüft. Ist eine Reaction erkennbar, so wird die verbrauchte Kupferlösung abgelesen und für je 100 ccm der Flüssigkeit 1 ccm der Normallösung abgezogen, da dieser Betrag zu einer deutlichen Reaction mit Ferrocyankalium erforderlich ist. Durch Multiplication der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter mit 0,0076 erhält man den Gehalt an Schwefelkohlenstoff.

G. Campari (2) weist *Kali* neben *Magnesia* und *Natron* nach durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von dem Doppelsalz von Natrium- und Wismuthhyposulfit. Die Gegenwart der geringsten Menge von Kali giebt sich durch eine Gelbfärbung zu erkennen; der entstehende Niederschlag hat die Zusammensetzung $K_3Bi(S_2O_3)_3$.

H. Precht und B. Wittjen (3) hatten bei ihren Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemischen (4) *Chloralkalien* neben grofsen Mengen *schwefels. Magnesia* zu be-

(1) Anal. **8**, 37; Monit. scientif. [3] **13**, 909. — (2) Ber. 1883, 387 (Ausz.). — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 81 (Ausz.). — (4) JB. f. 1881, 69; vgl. auch JB. f. 1882, 77.

stimmen und bewirkten die Abscheidung der Magnesia durch Glühen mit *Stärkemehl*. Aus der geglühten Masse können die gebildeten Schwefelalkalien leicht ausgelaugt werden, während die entstandene Magnesia im Rückstande verbleibt.

M. Kunde und G. Tenthorn (1) zeigten, dafs sich die *Alkalien* bei Gegenwart von *Phosphorsäure* und *Borsäure* nach der Methode von W. Knop (2) bestimmen lassen, indem man sie durch Kieselfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol und Aether fällt, den Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, letztere durch Erhitzen verjagt und die Alkalien nach Abscheidung der Kieselsäure durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak schliefslich als neutrale schwefels. Salze wägt.

W. Lenz (3) fand, dafs die Personne-Kaspar'sche (4) Gehaltsbestimmung des *Jodkaliums* unbrauchbar sei, weil schon 0,1 ccm der als Titerflüssigkeit dienenden Sublimatlösung 0,7 Proc. Jodkalium entspricht und weil die Resultate von der Temperatur der Reactionsflüssigkeit in hohem Grade abhängen. — Auch eine von Ph. Carles (5) angegebene Modification der Methode ergab Ihm keine brauchbaren Resultate.

Ulex (6) bestimmte *Chlornatrium* neben *Chlorkalium* nach Abscheidung des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid, durch Fällung des Filtrates mit Salmiaklösung, Filtriren, Abdampfen, Erhitzen des Rückstandes zur Entfernung flüchtiger Salze und Titriren des dann erhaltenen wässerigen Auszuges mit Silberlösung.

D. Sidersky (7) hat gefunden, dafs eine in Wasser gelöste Mischung *von schwefels.* und *oxals. Ammon* aus neutralen Strontianlösungen nur schwefels. Strontian, aus neutralen Kalklösungen nur oxals. Kalk ausfällt. Er hat hierauf eine *Tren*-

(1) Chem. Centr. 1883, 266. — (2) Vgl. JB. f. 1861, 839. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 391; Dingl. pol. J. 250, 469. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1180. — (5) Carles löst Jodkalium sowohl wie Sublimat in 17 procentigem Weingeist; siehe die Literatur dazu in der Originalabhandlung. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 560 (Ausz.). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 10; Chem. News 48, 296 (Ausz.).

nungsmethode von *Strontium* und *Calcium* begründet. Zu der stark concentrirten Lösung der beiden Erden hat man nach Ihm das Gemisch von schwefels. und oxals. Ammoniak — Er verwendet eine Lösung von 200 g Ammoniumsulfat und 30 g Ammoniumoxalat in 1 Liter Wasser für Analysen eines Gemenges von 1 Thl. kohlens. Kalk und 5 bis 8 Thln. kohlens. Strontium — in der Wärme zuzufügen und den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auszuziehen; Calciumoxalat geht in Lösung und kann durch Uebersättigen mit Ammoniak wieder gefällt werden, während Strontiumsulfat auf dem Filter zurückbleibt; oder man säuert die kalkhaltige Strontianlösung vor dem Zusatz des Ammoniumsulfatoxalats mit Salzsäure an, es wird dann nur Strontiumsulfat gefällt. Da Strontiumsulfat in Salzsäure nicht ganz unlöslich ist, wird stets etwas zu wenig Strontium gefunden, doch ist dieser Fehler nicht so grofs, dafs die Methode ihren Werth für technische Zwecke (Analyse von Strontianit) dadurch verlöre.

F. Ransom (1) untersuchte die Löslichkeit des *Strontiumchromats* zum Zwecke des Nachweises von *Strontium* in Gemengen mit *Baryum* und *Calcium*. Eine Lösung von neutralem Kaliumchromat (fünfprocentig) bringt selbst in sehr verdünnten Lösungen von Strontiumnitrat einen Niederschlag hervor, namentlich wenn erwärmt wird; die Gegenwart freier Essigsäure verhindert die Fällung, besonders in der Kälte, auch in 20 procentigen Lösungen (2); Ammoniumacetat wirkt ebenfalls lösend.

Zum Nachweis freier *Schwefelsäure* neben *schwefels. Thonerde* (3) findet O. Miller (4) am zweckmäfsigsten Titrirung unter Anwendung des *Methylorange* als Indicator (5). Letzteres wird durch neutrale schwefels. Thonerde orange gefärbt, so dafs die Veränderung in Rosa durch freie Säure leicht zu erkennen ist.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 626. — (2) Vgl. Kämmerer, JB. f. 1873, 933. — (3) Vgl. W. Stein, JB. f. 1866, 788; C. Giseke, JB. f. 1867, 910. — (4) Ber. 1883, 1991. — (5) JB. f. 1882, 1400.

In den Chem. News (1) wurde darauf verwiesen, dafs die Beobachtung von B. Reinitzer (2), welcher die auf Ausfällung des *Eisens* und der *Thonerde* in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsmethode bei Gegenwart von Chromoxydsalzen unbrauchbar fand, nicht neu sei (3).

Zur Bestimmung der *Chromsäure* in Chromaten und Dichromaten hat C. Harvey (4) dieselbe Titrirungsmethode empfohlen, wie für Mangansuperoxyd (5). Das Chromat wird mit Zinnchlorürlösung und Salzsäure bis zur Lösung erhitzt, mit überschüssigem Eisenchlorid gemischt und das gebildete Eisenchlorür schliefslich durch Kaliumdichromat titrirt, bis eine Tüpfelprobe mit Ferricyankalium keine blaugrüne Färbung mehr giebt.

Nach B. Pawolleck (6) läfst sich der *Chromgehalt* der im Handel vorkommenden *Chromoxydsalzlaugen* und *Chromoxydhydrate* am einfachsten dadurch bestimmen, dafs man die in Salpetersäure gelöste Substanz kochend mit Krystallen von chlors. Kali oxydirt, sodann die Zersetzungsproducte des chlors. Kali's durch Kochen verjagt und die erkaltete und mit Wasser verdünnte Lösung durch Eisenoxydulammonlösung titrirt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate ergaben völlige Uebereinstimmung mit den durch Aufschliefsen mit kohlens. Natronkali gewonnenen.

E. Jackson (7) hat die von Schönn (8) angegebene Reaction von *Titansäure* und *Wasserstoffsuperoxyd* für die Erkennung des letzteren empfohlen. *Titan* glaubt Er andererseits durch Wasserstoffsuperoxyd in der *Steinkohlenasche* und in verschiedenen *Pflanzenaschen* nachweisen zu können. — Das bei obiger Reaction entstehende *Titanoxyd*, welches Er — ebenso wie die ganze Reaction — als neu beschreibt, ist bereits durch A. Piccini (9) untersucht worden.

(1) Chem. News **48**, 148. — (2) JB. f. 1882, 1290. — (3) Als Beleg wird hingewiesen auf Bowman's Practical Chemistry, 7th Edition, 1878, 160 u. 172. — (4) Chem. News **47**, 86. — (5) Siehe diesen JB. S. 1566. — (6) Ber. 1883, 3008. — (7) Chem. News **47**, 157. — (8) JB. f. 1878, 901; vgl. auch Weller, JB. f. 1882, 1292. — (9) JB. f. 1882, 350.

Fr. Stolba (1) machte Mittheilungen über acidimetrische Bestimmung von *Kaliumtitanofluorid*. Die Natronlauge soll mit reinem Kaliumtitanofluorid (2) eingestellt werden, unter Verwendung von Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator.

J. L. Smith (3) beschrieb eine Methode der Analyse von *Samarskit* und den anderen *Niobaten* der Erden. Von dem fein gepulverten, bei 150° getrockneten Mineral werden 5 g abgewogen, in einer Platinkapsel mit 5 bis 6 ccm Wasser befeuchtet und dann mit 8 bis 10 ccm concentrirter Fluſssäure übergossen (4). Ohne Anwendung von äuſserer Erwärmung findet eine heftige Reaction statt; die Zersetzung wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, die Lösung enthält dann alle Metallsäuren, sowie die Oxyde von Eisen und Mangan; der unlösliche Niederschlag besteht aus den Erden und Uranoxyd. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wird durch einen Guttapercha- oder Silbertrichter filtrirt und der Niederschlag mit heiſsem Wasser, welchem zuletzt einige Tropfen Fluſssäure zugesetzt werden, ausgewaschen. Das Filtrat wird fast bis zur Trockne verdampft, durch Zugabe von concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen werden dann die Fluoride zersetzt, der Rückstand wird mit einem halben Liter salzsäurehaltigem Wasser in eine Flasche übergespült und ein bis zwei Stunden mit Dampf gekocht. Der unlösliche Rückstand, bestehend aus *Niobsäure*, *Tantalsäure* neben etwas *Wolframsäure* und *Zinnsäure*, wird abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Wolfram- und Zinnsäure werden dann nach Rose getrennt, Niobsäure und Tantalsäure nach Marignac's Methode (5). Das Filtrat von den Metallsäuren enthält das Eisen und Mangan, welche in gewöhnlicher Weise getrennt und bestimmt werden. Die Fluoride der Erden und des Urans, welche bei der Aufschlieſsung mit Fluſssäure unlöslich zurückblieben, werden

(1) Chem. Centr. 1883, 199 (Ausz.). — (2) Die Löslichkeit desselben in Wasser wurde bei 21° gleich 1 : 78,6 gefunden. — (3) Am. Chem. J. **5**, 44, 73; Chem. News **48**, 13, 29. — (4) Vgl. Smith, JB. f. 1878, 262. — (5) JB. f. 1866, 200.

gleichfalls mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; ein dann noch etwa bleibender, in Wasser unlöslicher Rückstand wird mit den Metallsäuren vereinigt. Die grüne Lösung wird durch Wasser verdünnt, mit etwas Salpetersäure erhitzt, mit Ammoniak fast neutralisirt und mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag enthält die Erden, die Lösung das Uran neben etwas Eisen, welches letztere durch einige Tropfen Schwefelammonium zu fällen und so von dem Uran zu trennen ist. — *Columbit* und namentlich *Tantalit* lassen sich schwieriger aufschliefsen als Samarskit; doch gelingt es bei sorgfältigem Pulverisiren (beim Zerreiben im Mörser wird öfterer Zusatz von etwas Alkohol empfohlen) 1 g des Minerals durch Erwärmen mit 5 g Flufssäure in einer halben Stunde in Lösung zu bringen, bis auf etwas Zinnoxyd, welches als weifse Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. — Nach Ihm enthält der *Samarskit* die folgenden Erden: *Yttrium*, *Erbium*, *Terbium* (1), *Philippium* (2), *Decipium* (3), *Thorium*, *Didym*, *Cer*, *Mosandrum* (4). *Yttrium* und *Erbium* (5) kann man von den anderen Erden durch Behandlung der salpeters. Lösung mit Kalium- oder Natriumsulfat trennen, aus der Lösung wieder als Oxalate niederschlagen und nach Bunsen (6) auf indirectem Wege bestimmen; die Trennung von den anderen Erden nach dieser Methode ist jedoch keine vollständige. Um aus dem Gemenge der als unlösliche Doppelsalze durch Kaliumsulfat abgeschiedenen Erden das *Thorium* zu isoliren, läfst sich fractionirte Fällung mit Ammoniak benutzen. Man löst 50 g der durch Kaliumsulfat abgeschiedenen Erden in Salpetersäure, füllt mit Wasser zu etwa 3 Litern auf, neutralisirt kochend mit Ammoniak und fällt dann ungefähr 6 bis 8 g der Oxyde durch Am-

(1) Vgl. Delafontaine, JB. f. 1864, 196; f. 1865, 177; f. 1866, 184; f. 1874, 263; f. 1880, 296; Soret, JB. f. 1880, 214; nach Bahr und Bunsen, JB. f. 1866, 184, ist Terbinerde ein Gemenge von Yttererde, Erbinerde und Ceritoxyden. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 257; f. 1880, 214; f. 1882, 287. — (3) JB. f. 1878, 259; f. 1880, 214. — (4) JB. f. 1877, 1346; f. 1878, 262. — (5) JB. f. 1878, 263. — (6) Bahr und Bunsen, JB. f. 1866, 800.

moniak von bekannter Stärke aus. Das Kochen wird noch fünf Minuten lang fortgesetzt, der Niederschlag, welcher alle Thorerde enthält, ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nach Verjagung der freien Säure wird der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen und durch Kochen das Thorium als Sulfat abgeschieden. Um das *Thorium quantitativ* von den gemischten Erden zu trennen, soll man die Lösung eines ihrer Salze durch Aetznatron fällen, den gelatinösen Niederschlag mit wenig Wasser und dem vier- bis fünffachen seines Gewichts an Aetzkali oder Aetznatron zusammenbringen und längere Zeit Chlor hindurchleiten. *Thorerde* bleibt ungelöst zurück, während alle anderen Erden, aufser *Ceroxyd* (1), in Lösung gehen. — Die quantitative Bestimmung des *Didyms* wurde mittelst des Spectroskopes durch Vergleich mit Didymlösungen von bekanntem Gehalt ausgeführt (2).

Die mafsanalytische *Bestimmung* des *Cer's* (ebenso die der übrigen Ceritmetalle) wurde von Fr. Stolba, wie bereits früher (3) besprochen, durch Lösen des Ceroxalats in verdünnter Schwefelsäure und Titrirung mit Chamäleonlösung ausgeführt; Er machte neuerdings (4) darauf aufmerksam, dafs, sobald die rothe Farbe des Kaliumpermanganats verschwunden ist, an ihre Stelle eine gelbe Farbe tritt, herrührend vom Beginn der Bildung von Cersuperoxydsalz.

Th. Poleck (5) besprach die Methoden zur Bestimmung des Gehaltes von *Ferrum reductum* an *metallischem Eisen* auf Grund der Arbeiten der Pharmacopöecommission. Die einzig brauchbaren Methoden sind die von Vulpius (6) und von O. Willner; die letztere hat Aufnahme in der Pharmacopöe gefunden :

(1) Cer war in dem von Ihm analysirten Samarskit nicht vorhanden. — (2) Vgl. Bahr und Bunsen, JB. f. 1866, 799. — (3) JB. f. 1882, 1286. — (4) Chem. Centr. 1883, 312. — (5) Arch. Pharm. [3] **21**, 23. — (6) Vulpius bestimmte den Eisengehalt durch Uebergiefsen mit Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt; das metallische Eisen scheidet eine äquivalente Menge Kupfer ab, das überschüssige, in Lösung gebliebene Kupfer wird bestimmt (Arch. Pharm. 1879, 508, in den Jahresbericht nicht übergegangen).

0,8 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung unter Ausschluſs der Luft während einer Stunde im Wasserbade digerirt und nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm der klaren Flüssigkeit dürfen nicht weniger als 38 ccm der Kaliumpermanganatlösung (1 ccm 0,001772 Fe) zur Oxydation verbrauchen, entsprechend 89,75 Proc. metallischen Eisens.

Vergleichende Analysen verschiedener Handelsproducte sind der Arbeit beigefügt.

Bei der Ueberführung von *Eisenoxydhydrat* in *Eisenoxyd* soll man, nach C. Bodewig (1), zur Vermeidung der Reduction durch diffundirende Flammengase einen Porcellantiegel verwenden. Filterasche und Niederschlag werden in demselben mit Salpetersäure angefeuchtet, eingetrocknet und geglüht, dieselben Operationen sodann nochmals wiederholt.

J. Krutwig und A. Cocheteux (2) besprachen den nachtheiligen Einfluſs der Salzsäure bei der Titration *eisenoxydul*haltiger Lösungen. Sie bestätigen die Angaben von Cl. Zimmermann (3), wonach Zusatz von Mangansulfat diesen schädlichen Einfluſs verhindere, glauben aber dasselbe zu erreichen, dadurch, daſs Sie das Eisenerz in möglichst wenig Salzsäure auflösen, in der Salzsäurelösung mittelst Zink reduciren, der Salzsäure die doppelte Menge Schwefelsäure hinzufügen, die Lösung auf circa 300 ccm verdünnen und endlich zur Titration eine verdünnte Permanganatlösung gebrauchen.

N. W. Thomas (4) theilte mit, daſs die schädliche Wirkung der Salzsäure bei Titrirung chlorwasserstoffsäurehaltiger Lösungen *von Eisenoxydulsalzen* sich statt durch Zusatz von Mangansulfat, wie von F. Keſsler (5) und Cl. Zimmermann (6) empfohlen wurde, auch durch Zugabe einer wässerigen Lösung von *Chlorblei* verhindern lasse.

G. Bruel (7) benutzte die intensive Färbung, welche *salicyls. Natron* mit *Eisenoxydsalzen* giebt und die vollständige Entfärbung durch Natriumhyposulfit, sobald alles Eisen zu Oxy-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 568 (Ausz.). — (2) Ber. 1883, 1534; Chem. News 48, 102. — (3) JB. f. 1881, 1185; f. 1882, 1286. — (4) Am. Chem. J. 4, 359; Zeitschr. anal. Chem. 1883, 428 (Ausz.). — (5) JB. f. 1882, 1287. — (6) JB. f. 1881, 1185; f. 1882, 1286. — (7) Compt. rend. 97, 954.

dul reducirt ist, zu einer *volumetrischen Bestimmung* dieses Metalles. Zu 10 ccm einer Eisenchloridlösung, welche 1 g Eisen im Liter enthält, werden 0,10 g salicyls. Natron gesetzt; mit einer Lösung von Natriumhyposulfit (1 : 1000) wird sodann titrirt, bis die Flüssigkeit nur noch schwache Rothfärbung zeigt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter werden notirt, sie sind erforderlich zur Reduction von 0,01 g Eisen. Ist der Wirkungswerth der Natriumhyposulfitlösung in dieser Weise bestimmt, so läſst sich mit Hülfe derselben sowohl der Totalgehalt eines Salzes oder Minerals an Eisen, als auch der Gehalt an Eisenoxyd ermitteln.

L. Storch (1) fand, daſs aus einer eisenhaltigen Lösung von *Zinnchlorid* oder *Zinnchloridchlorammonium* durch Schwefelwasserstoff ein miſsfarbiger Niederschlag gefällt wird, welcher 4 Proc. *Eisen* enthält. Nur gröſsere Mengen von Salzsäure können das Mitfallen von Eisen verhindern. Der Niederschlag wird von Salzsäure leicht, von Kalilauge und Ammoniak beim Erwärmen gelöst. Die alkalischen Flüssigkeiten lassen das Eisen nach mehrstündigem Stehen als grünlich-schwarzen Niederschlag fallen.

H. Werner (2) machte darauf aufmerksam, daſs die *Rhodaneisenreaction* durch *Salze der alkalischen Erden*, besonders *Chlorcalcium*, beeinträchtigt werde und unter Umständen, bei Anwesenheit von viel Chlorcalcium oder Chlorstrontium, ganz verhindert werden könne. Auch die Anwesenheit von *Chlormagnesium* oder *Chloralkalien* schwächen die Reaction.

W. Hampe (3) hat zwei neue maſsanalytische Bestimmungsmethoden des *Mangans* angegeben. Nach der ersteren derselben wird das Mangan aus salpeters., sehr concentrirter Lösung mit Kaliumbromat oder -chlorat als Superoxyd gefällt, ausgewaschen und mit einer überschüssigen Menge von saurer Ferroammoniumsulfatlösung in einem durch Kautschukventil verschlossenen Kölbchen erwärmt. Sobald die Lösung erfolgt

(1) Ber. 1883, 2014. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 44. — (3) Ber. 1883, 2531 (Ausz.).

ıst, wird das überschüssige Ferroammoniumsulfat mit Chamäleon zurücktitrirt. — Die zweite Methode beruht auf der Ueberführung des Mangans in phosphors. Manganoxyd und Titriren mit Ferroammoniumsulfatlösung auf Farblosigkeit. Die Ueberführung in Oxydphosphat läfst sich bewerkstelligen durch Erhitzen der eingedampften salpeters. Lösung mit Ammoniumnitrat, Zufügen reiner Phosphorsäure und 6 bis 10 stündiges Erwärmen auf 140°. Oder es wird zu der concentrirten manganhaltigen Lösung zuerst die Phosphorsäure gegeben, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit S rere Stunden auf 140° erhitzt. Steigt die Temperatur erne ..her, so bildet sich unlösliches metaphosphors. Manganox

N. Wolff (1) empfah illung des *Mangans* aus ammoniakalischer Lösung du mit *Bromdämpfen* beladenen Luftstrom. Er versetzt onsalze enthaltende Manganlösung mit einem starken U ıfs von Ammoniak, um Bromstickstoffbildung zu verm et einen nicht allzu lebhaften bromhaltigen Luftstrom 20 Minuten lang durch die Flüssigkeit und vollendet die ..tion durch 15 Minuten langes Durchtreiben reiner Luft. Der Niederschlag wird dann sehr feinflockig und setzt sich in der wasserhellen Flüssigkeit gut ab.

Zur schnellen volumetrischen Bestimmung von *Mangansuperoxyd* gab C. Harvey (2) folgende Methode an : Der fein gepulverte Braunstein (1 g) wird mit 10 ccm Zinnchlorür (180 g im Liter) und Salzsäure bis zur vollständigen Lösung erhitzt, sodann wird überschüssige Eisenchloridlösung zugegeben, weiter für eine kurze Zeit erhitzt und schliefslich das gebildete Eisenchlorür durch Kaliumdichromat (15 g im Liter, so dafs 1 ccm = 0,017 g Eisen = 0,013205 g Mangansuperoxyd) titrirt. Der Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung wird in gleicher Weise durch Eisenchlorid und Kaliumdichromat festgestellt.

C. Meineke (3) modificirte die *Mangantitrirung*, welche

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 520. — (2) Chem. News **47**, 2. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 337.

auf der Gleichung : $3 MnO + Mn_2O_7 = 5 MnO_2$ beruht (1), folgendermaſsen : 0,5 bis 1 g der Probe werden in Salzsäure gelöst und, wenn erforderlich, mit chlors. Kali oder Salpetersäure oxydirt. Die chlorfreie Lösung wird durch Zinkoxyd neutralisirt und zu einer Mischung von überschüssiger Permanganatlösung und Zinksulfatlösung (25 bis 30 g Zinksulfat) allmählich hinzugefügt. In einem aliquoten Theil der Flüssigkeit kann nach dem Filtriren der Permanganatüberschuſs durch Antimonchlorürlösung (2) zurückgemessen werden.

W. Diehl (3) schlug vor, *Mangan* neben kleinen Mengen von *Eisen* so zu bestimmen, daſs beide Metalle zunächst mittelst einer Lösung von Brom in Bromkalium, oder vortheilhaft durch eine mit etwas Ammoniak versetzte 3 procentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ausgefällt und durch Glühen in ein Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxydoxydul übergeführt werden; nach dem Wägen löst man in Salzsäure, dampft zur Trockne und zerlegt das Eisenchlorid durch Jodkalium und Salzsäure. Durch Titriren des abgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit erfährt man den Eisengehalt.

R. Schöffel und Ed. Donath (4) begründeten eine Methode der volumetrischen Bestimmung des *Mangans* in *Eisen* und *Stahl* (5) darauf, daſs eine mit Natrium- oder Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachte heiſse Chamäleonlösung ein Mangansalz sofort zu Mangansuperoxyd oxydirt, gemäſs der Gleichung: $3 MnO + Mn_2O_7 = 5 MnO_2$. Zur Ausführung der Analyse löst man je nach dem Mangangehalt 1 bis 4 g der Eisen- oder Stahlprobe in Form von Bohrspähnen in Salzsäure, oxydirt durch chlors. Kali und bringt die von allem Chlor durch Kochen befreite Flüssigkeit auf ein Volumen von 100 ccm. Sodann werden 50 bis 60 ccm einer gesättigten Lösung von kohlens. Natrium,

(1) A. Guyard, JB. f. 1863, 679; Volhard, JB. f. 1879, 1048; E. Donath, JB. f. 1881, 1184; siehe auch unten. — (2) Vgl. Keſsler, JB. f. 1879, 1050. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 231 (Ausz.). — (4) Dingl. pol. J. **248**, 421; Chem. Centr. 1883, 332 (Ausz.). — (5) Vgl. A. Guyard, JB. f. 1863, 679; Habich, JB. f. 1865, 713; Morawski und Stingl, JB. f. 1878, 1061; Volhard, JB. f. 1879, 1048; Särnström, JB. f. 1881, 1188.

welche mit soviel Chamäleonlösung versetzt ist, dafs sie beim Kochen schwach roth gefärbt bleibt, mit 400 bis 500 ccm Wasser verdünnt, mit einer bestimmten Menge Chamäleonlösung versetzt und mit der obigen Probelösung titrirt, bis nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit eben entfärbt ist.

M. Troilus (1) hat folgende Bestimmung des *Mangans* im *Eisen* vorgeschlagen : 0,3 bis 0,5 g der Probe werden in Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft; den Rückstand löst man in starker Salpetersäure (von 1,36 bis 1,4 spec. Gewicht) und kocht, bis der Säureüberschufs nur noch gering ist. Durch Oxydation mit chlors. Kali in Krystallen wird das Mangan als Mangansuperoxydhydrat gefällt, auf einem Asbestfilter zuerst mit starker Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen, sodann wieder in starker Salzsäure gelöst und durch Kochen von Chlor befreit. Die geringe Menge des mit niedergerissenen Eisens wird durch Neutralisiren mit Ammoniak und Kochen mit essigs. Ammon entfernt, das Filtrat mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und je nach der Menge des Mangans mit 1 bis 4 ccm Brom versetzt. Nach tüchtigem Umrühren wird eine Stunde lang gekocht, sodann filtrirt und das Mangan als Mn_3O_4 bestimmt. Wird keine gröfsere Genauigkeit verlangt als 0,5 Proc., so bedient Er sich einer indirecten Methode durch Bestimmung des Eisengehaltes und unter Benutzung bestimmter Correcturen für Kohle, Silicium, Phosphor und Kupfer. Zur Bestimmung des Eisengehaltes wird eine Methode angegeben, welche auf Reduction des Eisenchlorids durch überschüssige Jodkaliumlösung und Schütteln mit einer gewogenen Menge Quecksilber unter Einleiten von Kohlensäure beruht. Das ausgeschiedene Jod verbindet sich mit dem Quecksilber; sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, decantirt man und wägt das überschüssige, ausgewaschene und mit Filtrirpapier getrocknete Quecksilber zurück. Aus dem verbrauchten Quecksilber läfst sich das Eisen berechnen, da ein Gewichtstheil Quecksilber 0,56 Gewichtstheilen Eisen entspricht.

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 89 (Ausz.).

K. Zulkowsky (1) empfahl zur Bestimmung des *Mangans isenerzen*, den Niederschlag von Mangansulfür in einer Plahale einzuäschern, den Rückstand mit wässeriger Lösung schwefliger Säure zu behandeln und nach dem Eindampfen Wasser und 2 bis 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure aufımen. Die Lösung wird heifs mit Chamäleon titrirt, bis ıber dem braunen Niederschlag befindliche Flüssigkeit eine rothe Farbe zeigt.

B. Mackintosh (2) hat experimentell bewiesen, dafs der erschlag, den man durch Behandlung der kochenden sals. Lösung eines *Mangansalzes* mit *chlors. Kali* erhält, die mmensetzung MnO_2 hat, und nicht, wie Stone behauptete, Mischung von Manganoxyden ($10\,MnO_2 + MnO$) ist. Man edoch die Fällung durch abwechselnden Zusatz von chlors. und Salpetersäure vornehmen, bis sich keine rothen Dämpfe zeigen, da die Reaction sonst keine ganz vollständige zu pflegt. — G. C. Stone (3) fand in einer Entgegnung eine irung Seiner abweichenden Resultate in der verschiedenen ührung der Operationen.

J. Clark (4) hat die Trennung von *Kobalt* und *Nickel* Hülfe ihrer phosphors. Ammoniak-Doppelsalze (5) in folgen-Weise vorgeschlagen : die Lösung, welche beide Metalle in ı ihrer Chloride, Nitrate oder Sulfate enthält, wird mit n mäfsigen Ueberschufs von phosphors. Ammonium verıt und für 1 Thl. des Ammoniumphosphates mit etwa ln. Salzsäure versetzt; die Mischung wird einige Minuten cht und heifs mit Ammoniak versetzt, bis der entstehende erschlag sich wieder gelöst hat. Beim Umrühren scheidet bald das Kobaltammoniumphosphat als krystallinisches er aus; nach weiterem Zusatz von 10 Tropfen Ammoniak 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann, wenn Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt, mit kaltem Wasser

(1) Dingl. pol. J. **248**, 259 (Ausz.). — (2) Chem. News **48**, 176; Am. J. **5**, 290. — (3) Chem. News **48**, 273. — (4) Chem. News **48**, — (5) Vgl. Ph. Dirvell, JB. f. 1879, 1054.

ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Kobaltpyrophosphat gewogen. Das Nickel kann aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden.

Zur Trennung des *Nickels* vom *Kobalt* ist nach G. Vortmann (1) Oxydation der ammoniakalischen Lösung mit *Kaliumpermanganat* (2) nicht verwendbar; die Oxydation ist selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige und es bilden sich hierbei aus dem Kobalt fast nur Purpureosalze (3), welche sich wegen ihrer geringen Beständigkeit gegen Alkali zur Trennung von Nickel nicht eignen. Auch ammoniakalische Silberlösung (Chlorsilber), durch welche eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Kobaltlösung vorzugsweise zu Luteokobaltchlorid oxydirt wird, wirkt zu unvollständig ein. Ein vortreffliches Oxydationsmittel ist dagegen unterchlorigs. Natron. Wird letzteres zu einer ammoniakalischen, Salmiak enthaltenden Kobaltlösung gesetzt, so erfolgt schon nach kurzer Zeit in der Kälte, schneller noch beim Erwärmen vollständige Oxydation (hauptsächlich zu Luteosalz). Verdünnt man mit Wasser und versetzt mit Kalilauge, so bleibt die Flüssigkeit selbst nach mehrtägigem Stehen klar, während die geringsten Mengen von gleichzeitig vorhandenem Nickel als Oxydulhydrat abgeschieden werden (4). Das Kobalt läfst sich im Filtrate durch einfaches Kochen oder durch Erwärmen mit Schwefelammonium abscheiden; es giebt sich nach Oxydation mit unterchlorigs. Natron bereits durch die rothgelbe, bei Anwesenheit von Nickel violette Färbung der Lösung zu erkennen. Verschiedene Versuche zeigten, dafs diese qualitative Prüfungsmethode in manchen Fällen eine gröfsere Genauigkeit zuläfst, als die Fällung des Kobalts durch Kaliumnitrit und Essigsäure oder die Prüfung auf Nickel durch Cyankalium und Bromwasser.

O. C. S. Carter (5) befürwortete die *qualitative Trennung*

(1) Monatsh. Chem. **4**, 1; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 98. — (2) Terreil, JB. f. 1866, 806; Delvaux, JB. f. 1881, 1188. — (3) JB. f. 1878, 278; f. 1879, 267; f. 1881, 248. — (4) Ein zu grofser Ueberschufs von Ammoniak darf nicht vorhanden sein, da sonst durch dasselbe Spuren von Nickeloxydhydrat gelöst werden. — (5) Chem. News **47**, 273.

von *Zink*, *Nickel* und *Kobalt* in der Weise, dafs man die Lösung der Chloride mit Bromwasser und Natronlauge behandelt, die Sesquioxydhydrate von Kobalt und Nickel abfiltrirt und diese durch Lösen in Salzsäure, Zufügen von Ammoniak und Ferricyankalium trennt; beim Kochen fällt das Nickel aus, während Kobalt mit blutrother Farbe gelöst bleibt (1).

Nach A. Lohr (2) läfst sich die *quantitative Ausfällung* von *Zink* in neutraler oder selbst schwach salzs. Lösung bewerkstelligen, wenn ein Strom von *Schwefelwasserstoff* in die möglichst heifs gehaltene Lösung eingeleitet, nach einer Stunde etwas sehr verdünnte Natriumacetatlösung zugefügt und nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt wird (3). Der fast pulverige Niederschlag läfst sich nach einer halben Stunde verhältnifsmäfsig gut filtriren. Als Waschflüssigkeit wurde von Ihm eine schwache Chlornatriumlösung, die etwa zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, vorgeschlagen. Das ausgewaschene Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst und mit kohlens. Natron gefällt.

R. Macarthur (4) bestimmte *Zink* als *Schwefelzink* durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrome.

Auf Balling's (5) *mafsanalytische Zinkprobe* durch Titrirung mit Schwefelnatrium und Phenolphtaleïn sei verwiesen.

Lecoq de Boisbaudran hat Seine Studien über die *Trennung* des *Galliums* von anderen Metallen fortgesetzt (6). Von *Rhodium* (7) wird das Gallium durch Fällung mit gelbem Blutlaugensalz aus stark saurer Lösung geschieden, oder durch Ausfällung des Rhodiums mittelst Schwefelwasserstoffs (8), oder endlich durch Reduction des Rhodiums mit Kupfer oder

(1) Skey, JB. f. 1867, 850. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 173 (Ausz.); Dingl. pol. J. **248**, 303 (Ausz.). — (3) Vgl. JB. f. 1860, 181; f. 1875, 957; f. 1880, 1144. — (4) Chem. News **47**, 159. — (5) Chem. Centr. 1883, 526 (Ausz.). — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1294. — (7) Compt. rend. **96**, 152; Chem. News **47**, 100. — (8) Der Niederschlag schliefst Spuren von Gallium ein, welche durch Auflösen in Königswasser, Vertreiben der Salpetersäure und Wiederausfällung des Rhodiums durch Schwefelwasserstoff in Lösung erhalten werden.

mit Zink bei 90°. Bei dieser Gelegenheit stellte Er die Angaben chemischer Lehrbücher über das Verhalten des *Rhodiums* gegen Ammoniumsulfid und gegen Schwefelwasserstoff richtig; ein Ueberschufs von Ammoniumsulfid löst *Rhodiumsulfür*, welches durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten worden ist, leicht wieder auf; behandelt man diese Lösung aber mit einem geringen Ueberschufs von Salzsäure, so erhält man ein *anderes*, dunkelbraunes Rhodiumsulfür, welches sowohl in Schwefelammonium wie in Salzsäure unlöslich ist. — Zur *Trennung von Iridium* (1) mufs die Fällung mit gelbem Blutlaugensalz 2 bis 3 Mal wiederholt werden. Eine andere empfehlenswerthe Methode ist die folgende: Die salzsauren oder schwefelsauren Salze von *Gallium* und *Iridium* werden mit überschüssigem *Kaliumdisulfat* in einem Gefäfse von Gold eingedampft, bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, sodann in kochendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Kalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt; ein bedeutender Theil des Iridiums setzt sich mit neutralem Kaliumsulfat (2) ab und wird mit schwach durch Schwefelsäure angesäuerter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen. Das durch Kali fast neutralisirte Filtrat wird einige Zeit in Berührung mit der Luft gekocht, sodann wird das Iridiumoxyd durch Versetzen mit einem leichten Ueberschufs von Aetzkali und fortgesetztes Kochen gefällt, das Gallium bleibt in Lösung; um dem Iridiumoxyd die letzten Spuren von Gallium zu entziehen, ist die Operation des Lösens in Schwefelsäure und Wiederausfällens durch Kali mehrmals zu wiederholen. — Die Scheidung des *Galliums* von *Ruthenium* (3) findet am vortheilhaftesten statt durch Fällung des als Sesquichlorür (4) in Lösung vorhandenen Rutheniums durch Schwefelwasserstoff aus

(1) Compt. rend. **96**, 1696; Chem. News **47**, 299. — (2) Ueber das hierbei entstehende grüne Doppelsalz siehe diesen JB. S. 1583. — (3) Compt. rend. **96**, 1838; Chem. News **48**, 15. — (4) Nöthigenfalls wird durch Schmelzen mit Kali und Salpeter aufgeschlossen, in Wasser gelöst und mit Salzsäure zum Kochen erhitzt.

stark saurer und kochender Lösung. Dieselbe Trennungsmethode ist anwendbar für *Osmium*, *Arsen* und *Selen*. Letzteres kann auch durch schweflige Säure reducirt und dann abfiltrirt werden. — Um *Tellur* (1) durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, mufs man nach Ausfällung der Hauptmenge das Filtrat concentriren und abermals Schwefelwasserstoff in der Wärme einleiten. *Kieselsäure* wird in gewöhnlicher Weise, durch Abdampfen mit Salzsäure, abgeschieden. — *Molybdän* (2) wird, wenn es als Chlorür vorhanden ist, zunächst zu Molybdänsäure oxydirt und dann mit der gleichen Vorsicht wie Tellur als Sulfür gefällt; Spuren von Gallium gehen mit in den Niederschlag. Zu vollständiger Trennung ist es vortheilhaft, aus der erhaltenen Lösung die gröfste Menge des Galliums durch Zusatz von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat, Concentriren und Versetzen mit Alkohol, als Alaun abzuscheiden, welcher durch 2- bis 3maliges Krystallisiren gereinigt wird; aus den Mutterlaugen werden dann die letzten Spuren von Molybdän gefällt. — Zur Trennung von *Vanadin* (3) versetzt man die salzsaure Lösung mit arseniger Säure und überschüssigem Ammoniumacetat; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird Schwefelarsen gefällt, welcher das Gallium mit ausfällt, während das Vanadin in Lösung bleibt; der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Arsensäure durch schweflige Säure reducirt und aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Anwesenheit von viel Gallium und wenig Vanadin wird ersteres in seinen Alaun (4) übergeführt und so die gröfste Menge abgeschieden; die Mutterlaugen sollen mit Ammoniak übersättigt und gekocht werden, bis Lackmuspapier sich zu röthen beginnt; es wird dadurch fast alles Gallium gefällt, der noch in Lösung bleibende Rest wird endlich, wie oben, durch Schwefelsäure abgeschieden. — *Wolfram* (5) scheidet man zur

(1) Compt. rend. **97**, 66; Chem. News **48**, 50. — (2) Compt. rend. **97**, 142; Chem. News **48**, 62. — (3) Compt. rend. **97**, 295; Chem. News **48**, 86. — (4) Siehe oben. — (5) Compt. rend. **97**, 521; Chem. News **48**, 148.

rennung von Gallium durch Eindampfen mit Salzsäure als gelbe Wolframsäure ab. Von *Phosphorsäure* trennt man das Gallium durch Ausfällung der ersteren mit molybdäns. Ammonium, oder Abscheidung des letzteren durch gelbes Blutlaugensalz oder durch Schwefelarsen. — *Titan* (1) wird am besten durch Kochen mit Kalilauge ausgefällt; *Tantal* (2) durch Kochen der verdünnten schwefels. Lösung, Wiederaufnehmen des Niederschlages durch Schmelzen mit saurem Ammoniumsulfat und Behandeln der Schmelze mit Wasser und öftere Wiederholung dieser Operationen; oder man schmilzt das Gemenge von Gallium und Tantal mit Kaliumdisulfat und zieht das Galliumsalz durch kochendes Wasser aus, eine Operation, die auch mehreremal wiederholt werden mufs, um alles Gallium in Lösung zu erhalten; geringe Mengen von Gallium werden besser aus der Lösung durch Zusatz von Weinsäure, Schwefelmangan und Ammoniak, oder durch Weinsäure, Schwefelarsen und Ammoniumacetat gefällt. Nach denselben Verfahren findet die Trennung von *Niob* statt. — In einer weiteren Mittheilung (3) wird von Lecoq de Boisbaudran die Trennung des Galliums von *Terbium*, *Ytterbium* und der von Marignac vorläufig Y_α genannten Erde (4) beschrieben. Sie erfolgt durch Kochen mit überschüssigem Kali, welches das Gallium löst, oder durch Ausfällung des Galliums mit gelbem Blutlaugensalz oder Schwefelarsen. Zur Scheidung von *Scandium* ist von diesen Methoden diejenige durch Blutlaugensalz nicht verwendbar. — Von *Fluor* (5) erfolgt die Trennung durch gelbes Blutlaugensalz in stark salzs. Lösung, oder mittelst Vertreibung des Fluors durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure.

E. Reichhardt (6) hat die von der Pharmacopöe verlangte *Prüfung* von *Bismuthum subnitricum* besprochen; namentlich unterwarf Er die Prüfung auf *Arsen* einem sorgfältigen Stu-

(1) Compt. rend. **97**, 623; Chem. News **48**, 164. — (2) Compt. rend. **97**, 730; Chem. News **48**, 197. — (3) Compt. rend. **97**, 1463. — (4) JB. f. 1880, 294; vgl. auch JB. f. 1881, 221. — (5) Compt. rend. **97**, 1464. — (6) Arch. Pharm. [3] **21**, 585.

dium. Dieselbe soll nach der Pharmacopöe durch Auskochen mit Kalilauge, Filtriren, Zusatz einiger Stückchen Eisendraht und etwas Zinkfeile und Prüfung des beim Erwärmen entwickelten Gases durch mit Silbernitratlösung getränktes Papier auf Arsenwasserstoff geschehen. Reichardt untersuchte die Einwirkung von *reinem Wasserstoff*, aus alkalischer oder saurer Lösung entwickelt, auf Silberpapier und fand, dafs ein mit concentrirter *Silbernitrat*lösung (1 : 2) getränktes Papier sofort, ein mit verdünnterer Lösung (1 : 20) getränktes nach einiger Zeit gefärbt wurde; dagegen findet eine Einwirkung von reinem Wasserstoff auf ein mit saurer Silbernitratlösung (1 : 2, mit dem gleichen Volumen officineller Salpetersäure angesäuert) imprägnirtes Papier nicht statt. Neutrale Silbernitratlösungen sind daher überhaupt bei der Arsenreaction zu vermeiden. Bei Anwesenheit von Salpetersäure in der zu prüfenden alkalischen Flüssigkeit wird durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs Ammoniak entwickelt, doch übt dieses keinen sonderlich schädlichen Einflufs aus; bei Zusatz einiger Tropfen gesättigter Salpeterlösung wurde an dem mit saurer Silbernitratlösung imprägnirten Papier erst nach stundenlanger Einwirkung eine an den Seiten sichtbare Reaction bemerkt. Hinsichtlich der Genauigkeit der in Rede stehenden Prüfungsmethode zeigten Versuche, dafs 0,0000032 g *arsenige Säure* noch deutlich durch Silberpapier nachweisbar waren, dagegen liefs sich *Arsensäure* auf diese Art nicht nachweisen; erst bei längerem Kochen der alkalischen Flüssigkeit trat Reduction zu arseniger Säure und infolge dessen Arsenwasserstoffentwicklung auf. Um Bismuthum subnitricum auf Arsensäure zu prüfen, mufs in saurer Lösung — in bekannter Weise — operirt werden; Anwesenheit von Salpetersäure ist auch hier gänzlich unschädlich.

Aus einigen Versuchen von L. W. Jassoy (1) über Prüfung des *Bismuthum subnitricum* auf *Arsengehalt* geht hervor, dafs *Wismutharseniit* durch kurzes Kochen mit Natronlauge oder Natriumcarbonat nicht zersetzt wird, so dafs in dem alkalischen

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 745.

Filtrate eines in dieser Weise behandelten arsenhaltigen Bismuthum subnitricum kein Arsen nachzuweisen ist. Das Subnitrat soll daher in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach Zusatz von Wasser, Zink und Jodlösung zur Erzeugung arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffs benutzt werden. Für den Nachweis des *Arsenwasserstoffs* wurde von Ihm das durch die Pharmacopöe vorgeschriebene Papier empfohlen, welches mit 50procentiger neutraler Silbernitratlösung (1) getränkt ist, da gerade die Gelbfärbung, welche Arsenwasserstoff in neutraler Silberlösung zuerst hervorbringt, [illegible]rs charakteristisch sei.

J. Löwe (2) hat [illegible]*ive* und *quantitative Trennung* von *Kupfer* und *Wismuth* [illegible]s verschiedene Verhalten begründet, welches die mitte[illegible]rin herzustellenden alkalischen Lösungen beider Metalle [illegible] Traubenzucker (3) zeigen. Während nämlich durch d[illegible]ren das Kupfer bereits in der Kälte innerhalb einiger St[illegible]llig zu Oxydul reducirt wird, zeigt die alkalische Wism[illegible]g in gleicher Zeit gar keine Veränderung und lagert e[illegible] vielen Tagen kleine Mengen metallischen Wismuths ab, [illegible]l in der Siedehitze auch hier sofortige Reduction eintritt. Zur Trennung der beiden Metalle hat man daher die salpetersaure Lösung derselben mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen (dem $2^1/_2$- bis 3fachen der zur Fällung erforderlichen Menge) und dann unter Umrühren reines, syrupdickes Glycerin hinzuzufügen, bis klare Lösung erfolgt ist. Diese tiefblaue Lösung mischt man mit einer Auflösung von Traubenzucker (1 Thl. Zucker in 6 bis 8 Thln. Wasser), so dafs der Zucker das 3- bis 4fache beträgt vom Gesammtgewicht der vorhandenen Metalle. Man läfst nun 8 bis 10 Stunden an einem kühlen, dunklen Ort stehen, filtrirt das ausgeschiedene rothe Oxydul durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter ab und wäscht dasselbe zuerst mit Wasser, dem etwas Glycerin und Natronlauge zugesetzt ist, zu-

(1) E. Reichhardt empfahl saure Silbernitratlösung, siehe diesen JB. S. 1575. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 495; Chem. News 48, 296 (Ausz.). — (3) J. Löwe, JB. f. 1870, 1036.

letzt mit reinem Wasser aus. Das gelb gefärbte Filtrat wird in einer Porcellanschale von tadelloser Glasur zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die Reduction des Wismuths vollendet, man läfst absetzen und filtrirt ebenfalls durch ein gewogenes Filter.

L. Storch (1) veröffentlichte eine Notiz über die Löslichkeit von einigen *Metallen*, die durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden, in den Natrium- oder Ammoniumsulfosalzen des *Molybdäns*, *Wolframs*, *Vanadins*, *Arsens*, *Antimons* und *Zinns*. Eine merkliche Löslichkeit in diesen Sulfosalzen zeigen aufser dem *Kupfer* (2) namentlich *Eisen*, *Quecksilber* und *Cadmium*.

A. v. Wachtel (3) hat *Vanadin* in der käuflichen *Rüben-Potasche* nachgewiesen.

W. Halberstadt (4) hat zur Trennung der *Vanadinsäure* von *Baryum*, *Calcium*, *Zink* uud *Blei* das verschiedene Verhalten beim Erhitzen mit Ammoniumoxalat und Essigsäure benutzt, welches Classen (5) bereits zur Trennung der Phosphor- und Arsensäure von den Metallen anwandte. Zur Prüfung dieser Methode, bei der die Metalle als Oxalate ausgefällt werden, während Vanadin in Lösung bleibt, wurde Vanadinsäure in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt, dann mit dem Chlorid eines der genannten Metalle versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Essigsäure digerirt, bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde die Flüssigkeit in einem Becherglase erhitzt und aus einer Bürette langsam Essigsäure unter beständigem Umrühren zugetropft, so lange noch ein Niederschlag von Oxalaten entstand. Sodann wurde noch einige Stunden im Sandbade bei mäfsiger Wärme digerirt, filtrirt, mit einer Mischung aus gleichen Theilen

(1) Ber. 1883, 2015. — (2) Vgl. Debray, diesen JB. S. 378. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 170 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 1; Chem. News 47, 101. — (5) JB. f. 1879, 1021.

conc. Essigsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen und das Filtrat in tarirter Platinschale zur Trockene verdampft. Nach Vertreibung der Ammonsalze durch vorsichtiges Erhitzen wurde das Vanadinoxyd durch Schmelzen im Sauerstoffstrome zu Vanadinsäure oxydirt (1) und diese gewogen. Während die Resultate dieser Trennungsmethode des Vanadins von den oben genannten Elementen sehr günstig ausfielen, erwies sich das Verfahren als ungeeignet zur quantitativen Trennung von *Kobalt*, *Nickel*, *Mangan*, *Wismuth*, *Kupfer* und *Cadmium*. — Beim Kochen mit *Oxalsäure* löst sich *Vanadinsäure* unter Reduction zu Oxyd mit blauer Farbe; in *Alkalioxalaten* löst sie sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von concentrirter Essigsäure ebenfalls in Blau übergeht. Auf Zusatz von Alkohol kann beim Kochen mit *Kaliumoxalat* und Essigsäure alles Vanadin ausgeschieden werden, zum Unterschiede von *Phosphorsäure* und *Arsensäure*.

Ch. R. Dryer (2) hat die rothviolette Farbenreaction, welche *Brucin* in salpetersaurer Lösung mit Zinnchlorür giebt (3), als sehr empfindliche Prüfung auf *Zinn* empfohlen. Er verwandte eine Lösung von 0,1 g Brucin in 1 ccm Salpetersäure und 50 ccm Wasser.

Zur Analyse von *Natriumstannat* löst P. T. Austen (4) in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt durch Kochen das Zinn als Metazinnsäure, welche ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als SnO_2 gewogen wird. Der Niederschlag ist weniger gelatinös und läfst sich daher leichter auswaschen, als der mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene.

J. J. und C. Beringer (5) haben einige Versuche angestellt über die beste Ausführung der *volumetrischen Bestimmungsmethode* des *Kupfers* nach Parkes (6).

(1) Dafs bei diesem Verfahren das Vanadinoxyd vollständig wieder in Vanadinsäure übergeführt wird, liefs sich durch besondere Versuche erweisen. — (2) Chem. News 48, 257. — (3) JB. f. 1878, 911. — (4) Am. Chem. J. 5, 210. — (5) Chem. News 48, 111. — (6) Fresenius, quantit. Analyse, 1875, 1, 336.

Die Fällung von *Kupfer* als Kupferoxyd läſst sich nach '. Dunnington (1) am besten bewerkstelligen, wenn man ählich Sodalösung (2) bis zu geringem Ueberschuſs zu der enden verdünnten Kupferlösung fügt und dann verdünnte onlauge zusetzt, bis der Niederschlag eine schwarze Farbe nommen hat. Durch 5 bis 6 malige Decantation soll sich Niederschlag vollständig auswaschen lassen.

Emil Berglund (3) hat eine Untersuchung über Tren- von *Kupfer* und *Zink* durch Schwefelwasserstoff ausge- t. Die Schwierigkeit, durch einmalige Fällung aus saurer ing eine vollständige Trennung herbeizuführen (4), wird Ihm durch das Auswaschen mit mehr oder weniger con- rirtem Schwefelwasserstoffwasser veranlaſst, welches einen il des im Niederschlage noch enthaltenen Zinks fällt. Die- Uebelstande läſst sich durch Zusatz von 1 Vol. Salzsäure 0 bis 20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser, sowie durch An- dung eines sehr verdünnten Schwefelwasserstoffwassers be- nen (5). Man bringt die gemischte Metallsalzlösung (Sulfat Chlorid) auf eine Concentration von höchstens 5 mg Me- in 1 ccm, setzt $^1/_5$ Vol. Salzsäure (spec. Gewicht 1,10) hin- ınd fällt mit Schwefelwasserstoff in nicht zu groſsem Ueber- ıſs. Das gefällte Schwefelkupfer ist sofort abzufiltriren (6) mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (100 bis Vol. Wasser auf 1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoff- ser), welchem anfangs $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Vol. Salzsäure zugegeben den, auszuwaschen. Wenn man den angegebenen Metall- ılt der Lösung so berechnet, daſs bei Mischungen, welche iger Zink als Kupfer enthalten, die Zinkmenge nichtsdesto- iger gleich der des Kupfers angenommen wird, so braucht

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 252 (Ausz.). — (2) Vgl. W. Gibbs, JB. 67, 852. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 184. — (4) Vgl. Fresenius, tit. Analyse, 1875, S. 598; Grundmann, JB. f. 1858, 622. — (5) Hier- hat bereits G. Larsen, JB. f. 1878, 1064 aufmerksam gemacht. — Besondere Versuche zeigten, daſs Schwefelkupfer bei längerer Berührung s Zink aus der Lösung ausfällen kann; vgl. dazu Baubigny, JB. f. , 296.

man nur $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure vor der Fällung zuzusetzen. Gegenwart anderer Salze, wie Chlormagnesium, Eisenvitriol, wirkt nicht schädlich.

G. Kroupa (1) bestimmt *Quecksilber* auf *volumetrischem Wege* durch Ueberführung in das Chlorür (2), Digeriren desselben mit Schwefelwasserstoffwasser und Titrirung der gebildeten Salzsäure, nachdem mit kohlens. Baryt neutralisirt und der Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs mit Zinkacetat entfernt worden ist, mit Hülfe von Silberlösung.

A. Haswell (3) führt die *volumetrische Bestimmung* von *Quecksilber* in folgender Weise aus : Die Quecksilberchloridlösung wird mit überschüssiger Eisenvitriollösung versetzt und sodann mit Kalilauge übersättigt. Es findet hierdurch eine Reduction zu Quecksilberoxydul statt; man säuert nun mit Schwefelsäure an und schüttelt, bis der Niederschlag rein weifs erscheint; der Eisenoxydulüberschufs wird sodann mit Chamäleonlösung oxydirt, bis die Flüssigkeit sich pfirsichblüthenfarben färbt (4). Hierauf wird etwas Zinnchloridlösung zugesetzt und das Quecksilber nun endgültig durch Chamäleonlösung titrirt. Das Zinnchlorid vermittelt bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen die Oxydation des Quecksilberchlorürs durch Permanganatlösung. Auftreten von freiem Chlor wurde nicht wahrgenommen.

Aufser E. B. Hagen (5) hat auch Hertz (6) die Spannung des *Quecksilberdampfes* bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Er gelangte zu Zahlen, die von denen Regnault's sehr erheblich, aber auch von den durch Hagen ermittelten beträchtlich abweichen.

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 381 (Ausz.). — (2) Quecksilberoxydulsalze werden direct mit Kochsalz gefällt, Quecksilberoxydsalze mit Eisenvitriol, Kalilauge und Kochsalz reducirt und durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 430 (Ausz.). — (4) Aus der verbrauchten Permanganatlösung läfst sich bereits ungefähr das Quecksilber berechnen, falls eine titrirte Eisenvitriollösung zur Verwendung kam; genaue Resultate können hierdurch nicht erhalten werden, da sich ein Theil des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Aetzkali durch die Luft oxydirt. — (5) Siehe JB. f. 1882, 65. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 538 (Ausz.).

C. L. Bloxam (1) untersuchte ein *Doppelsalz*, welches entsteht, wenn zu einer starken, mit Ammoniak versetzten Lösung von *Silbernitrat* allmählich eine Lösung von *Quecksilbercyanid* gegeben wird. Der krystallinische Niederschlag hatte die Zusammensetzung $2 HgO . HgCy_2 . 7 AgCy$ (2).

G. R. Comings (3) verglich die *maſsanalytische Bestimmung* des *Silbers* nach Volhard (4) mit der Titrirung durch Kochsalz und fand letztere genauer. Die Zahlenbelege hierfür sind nicht veröffentlicht.

Die *quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen* auf *trockenem Wege* nach C. F. Föhr (5) beruht auf einer Concentrirung des Silbergehaltes im zugesetzten Probirblei, dem Verschlacken und Abtreiben des Bleis und dem schlieſslichen Messen des resultirenden Silberkörnchens auf dem Löthrohrmaſsstabe (6).

Saidemann (7) machte betreffs Prüfung von *Silbernitrat* auf *Blei* auf eine Ungenauigkeit der russischen Pharmacopöe aufmerksam; letztere verlangt, daſs 0,1 g Silbernitrat in 1 ccm Wasser gelöst mit 4 g verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag gebe. Die Prüfung muſs bei Kochhitze angestellt werden, da bei der angegebenen Concentration in der Kälte Silbersulfat ausfällt.

Ein *Ungenannter* (8) schmilzt *salpeters. Silber*, um es von *Kupfer* zu befreien, und setzt so lange unter Umrühren reducirtes Silber hinzu, als ein Aufbrausen bemerkbar ist. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, wobei das Kupfer mit etwas überschüssigem Silber zurückbleibt.

Aus Versuchen von P. Julius (9) ergiebt sich, daſs nicht

(1) Chem. News **48**, 161. — (2) Geringe Mengen von Salpetersäure und von Ammoniak wurden bei der Analyse als Verunreinigungen in Abzug gebracht. — (3) Chem. Centr. 1883, 630 (Ausz.). — (4) JB. f. 1874, 998. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 195. — (6) Siehe Plattner-Richter, Löthrohrprobirkunst, 1878, S. 36. — (7) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 441. — (8) J. W., Zeitschr. anal. Chem. 1883, 76 (Ausz.). — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 523; Chem. News **48**, 284 (Ausz.).

Jodsilber, sondern auch *Chlorsilber* vollständig in *Broms ber* übergeführt werden kann, wenn über die geschmolze Probe ein mit Bromdampf beladener Luftstrom geleitet wi Im ersten Falle waren hierzu 10 Minuten, im zweiten 1 bis Stunden erforderlich. In gleicher Weise werden *Chlor* u *Brom* auch durch *Joddampf* aus ihren Silberverbindungen vo ständig verdrängt, wenn die Behandlung genügend lange (f Chlorsilber 6 bis 10 Stunden, für Bromsilber 3 bis 4 Stund lang) fortgesetzt wird.

A. Carnot (1) gab eine neue charakteristische *Reacti* auf *Gold* an. Wenn man zu einer verdünnten Goldchloridl sung einige Tropfen Arsensäure, Eisenchlorid und Salzsäu setzt, dann ein wenig Wasser und ein Stückchen Zink zufüg so färbt sich die Flüssigkeit bald purpurn. An Stelle des Zin können auch andere Reductionsmittel, z. B. Eisenchlorür u Salzsäure, dienen. Die Reaction ist äufserst empfindlich, da s noch mit 0,0001 g in 100 ccm Flüssigkeit eintritt. Phospho säure an Stelle der Arsensäure giebt eine violette oder bläulic Färbung; Salzsäure allein auch eine rothe, aber weniger inte sive, als bei gleichzeitigem Zusatz von Arsensäure. Bei allmä licher Neutralisation der purpurfarbenen Flüssigkeit durch Zin oder bei Zusatz von Ammoniaksalzen fallen rothe Flocken au Die Menge des bei der beschriebenen Reaction verbrauchte Reductionsmittel, welche annähernd bestimmt wurde, deutet da auf hin, dafs das Gold zu Goldoxydul reducirt wird. Ein einzige — allerdings mit sehr kleinen Mengen ausgeführte - Analyse der durch Ammoniumnitrat gefällten, purpurfarbene Verbindung führte zu der Formel $Au_2O . 19 Fe_2O_3 . 15 As_2O_5$. - In einer weiteren Mittheilung (2) führte Er an, dafs eine wäss rige Lösung von *Phosphorwasserstoff* bereits für sich allein ein schöne rothe Färbung mit Goldsalzen gebe. Ferner beschrie Er, wie sich die oben erwähnte Reaction zu einer colorimetri schen *quantitativen Bestimmung* des *Goldes* verwerthen lasse.

(1) Compt. rend. 97, 105. — (2) Compt. rend. 97, 169.

Nach E. D. Peters (1) ist für *Gold-* und *Silbererze* besonders die Tiegelprobe mit Glätte und Soda zu empfehlen. Zur Bestimmung des *Kupfers* in Schlacken und Steinen wird Titrirung der ammoniakalischen Kupferlösung mit einer Cyankaliumlösung von bekanntem Wirkungswerth empfohlen (2).

Lecoq de Boisbaudran (3) berichtete über einige sehr empfindliche *Reactionen* der *Iridiumsalze*. Die salzs. oder schwefels. Lösung wird mit überschüssiger Schwefelsäure oder mit überschüssigem Kaliumdisulfat eingedampft und in einem goldenen Gefäfs bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die mit heifsem Wasser erhaltene grüne, blaue oder violette Lösung scheidet, mit Kalilauge fast vollständig neutralisirt und gekocht, neben Kaliumsulfat Iridiumoxyd (4) aus, welches sich in verdünnter Schwefelsäure mit violetter, bei starker Verdünnung rosenrother Farbe löst. — Erhitzt man Iridiumsalz mit concentrirter Schwefelsäure und fügt dann Ammoniumnitrat in kleinen Portionen hinzu, so erhält man eine prächtige blaue Farbe (in Wasser löslich), durch welche noch $^1/_{1000}$ mg Iridium nachweisbar ist. — An Stelle der blauen Farbe erhält man bei Anwesenheit von Salzsäure und Zusatz von Salmiak und etwas Ammoniumnitrat eine rosenrothe Farbe, löslich in reinem Wasser, unlöslich in einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat. Die Reaction ist ebenfalls mit $^1/_{1000}$ mg Iridium noch sichtbar; an anderer Stelle (5) wird sie für noch empfindlicher und sicherer erklärt, als die durch Ammoniumnitrat allein hervorgerufene blaue Färbung.

Ueber das durch Schmelzen von *Iridiumsalzen* mit *Kaliumdisulfat* erhaltene grüne *Doppelsalz* (6) machte Lecoq de Boisbaudran (7) weitere Mittheilungen. Es besitzt die Zusammensetzung $Ir_2(SO_4)_3 . 3 K_2SO_4$, ist löslich in reinem oder

(1) Dingl. pol. J. **250**, 235 (Ausz.). — (2) Nach Parkes, siehe Fresenius, quantit. Analyse, 1875, **1**, 336. — (3) Compt. rend. **96**, 1336; Chem. News **47**, 240. — (4) Das Iridiumoxyd scheidet sich als grünes Doppelsalz mit Kaliumsulfat ab. — (5) Compt. rend. **96**, 1552. — (6) Siehe oben. — (7) Compt. rend. **96**, 1406.

mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, fast vollständig unlöslich in einer gesättigten Lösung von neutralem Kaliumsulfat. Durch Kochen der Lösung wird es nicht zersetzt, wenn dieselbe stark sauer ist; ist sie neutral oder nur schwach sauer, so macht die grüne Farbe beim Kochen sofort einer rosenrothen Platz und es setzt sich ein violetter Niederschlag ab. Ammoniak oder Kali scheiden dann das Iridium vollständig als ein in verdünnter Schwefelsäure lösliches Oxyd ab. Während das grüne Doppelsalz durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt wird, wird seine Farbe durch verdünnte heifse Salpetersäure hellviolett; durch Kochen mit Königswasser bildet sich Iridiumtetrachlorid. Die salzs. Lösung wird sehr intensiv grün beim Versetzen mit Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat. — In einer weiteren Mittheilung (1) wird das Verhalten des grünen Doppelsalzes gegen Kali noch genauer beschrieben.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

C. H. Wolff (2) hat *Absorptionsspectren* einiger Flüssigkeiten beschrieben. Die von Hammarsten und Rolbert (3) beschriebene Reaction des *Thymols* mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure liefert eine rothe Flüssigkeit, deren Absorptionsspectrum dem des Oxyhämoglobins sehr ähnlich ist, nur ist die Intensität der beiden Absorptionsbäder eine umgekehrte. Die Angaben von A. Schack (4) über das Absorptionsspectrum der blauen Lösung, welche *Pfeffermünzöl* nach einiger Zeit mit Essigsäure giebt, wurden von Ihm bestätigt. Endlich hat Er auch die rothe Farbe spectroskopisch untersucht, welche durch Einwirkung einer *alkalischen Resorcinlösung* auf *Jodoform* entsteht (5).

(1) Compt. rend. **96**, 1551. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 96 (Ausz.). — (3) JB. f. 1882, 1311. — (4) JB. f. 1881, 1027. — (5) JB. f. 1882, 1305 und S. Lustgarten, JB. f. 1882, 1340.

J. Kjeldahl (1) beschrieb eine neue, sehr allgemeine Methode der *Stickstoffbestimmung* in *organischen Stoffen*, welche ihrer leichten Ausführbarkeit und ihrer Genauigkeit wegen ganz besonders hervorgehoben zu werden verdient. Sie beruht auf einer Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Oxydation der entstandenen Lösung durch übermangans. Kali (2). Eine bestimmte Menge der zu analysirenden Verbindung (bei stickstoffarmen Substanzen 0,7 g, bei stickstoffreichen weniger), welche nicht besonders fein gepulvert zu sein braucht, wird in ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt eingewogen und mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid beigemengt ist, 2 Stunden lang auf eine dem Siedepunkt der Säure naheliegende Temperatur erhitzt, bis die Lösung hellbraun und klar geworden ist. Dem Kölbchen wird während dieser Operation, um Spritzen zu verhüten, am besten eine geneigte Lage gegeben. Bei vielen organischen Körpern geht der gröfste Theil des Stickstoffs durch diese Behandlung bereits in Ammoniak über, ein geringerer bei den aromatischen Basen und den Alkaloïden. Durch Oxydation mit übermangans. Kali wird die Zerstörung der Substanz vollendet. Zu diesem Zweck entfernt man die Flamme und läfst in die heifse Lösung fein gepulvertes Permanganat durch ein kleines Drahtsieb einfallen; unter sehr heftiger Reaction entfärbt sich die Flüssigkeit und nimmt dann eine schön grüne — bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid blaugrüne — Farbe an. Man erhitzt noch 5 bis 10 Minuten lang mit kleiner Gasflamme (nicht zu stark, da sonst weitere Reduction des Mangansalzes unter heftiger Sauerstoffentwicklung stattfindet, welche von einem merklichen Verlust an Ammoniak begleitet ist). Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, die Lösung in einen

(1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1883; Zeitschr. anal. Chem. 1883, 366; Monit. scientif. [3] **13**, 1101; Chem. News **48**, 101. — (2) Ueber Oxydation organischer Verbindungen mit übermangans. Kali in *alkalischer* Lösung vgl. JB. f. 1868, 295; f. 1877, 325, 1089; f. 1878, 504 (auch 277).

Destillationskolben übergespült, mit starker Natronlauge (40 ccm einer Lauge von 1,3 spec. Gewicht) alkalisch gemacht und das Ammoniak unter Vorlage von 30 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure abdestillirt. Um ein gewöhnlich eintretendes starkes Stofsen der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, wirft Er in dieselbe einige Stückchen Zink. Zur Rücktitrirung der Schwefelsäure im Destillate fügt Er einige Krystalle Jodkalium, Stärkelösung sowie ein paar Tropfen 4 procentiger Kaliumjodatlösung hinzu und titrirt mit $^1/_{20}$ Normallösung von Natriumhyposulfit. Die zahlreichen Beleganalysen zeugen von einer grofsen Genauigkeit dieser Methode, als deren Vorzüge namentlich die schnelle und leichte Ausführbarkeit hervorgehoben werden. Nur einzelne Alkaloïde gaben ihren Stickstoffgehalt nicht vollständig als Ammoniak ab. Nicht anwendbar ist die Methode für Verbindungen, in denen der Stickstoff als Oxyd oder Cyan enthalten ist.

H. Grouven (1) gab eine ausführliche Beschreibung der *Stickstoffbestimmungsmethode* (2), welche auf die — von Ihm auch zur technischen Darstellung von kohlens. Ammoniak verwandte — *Verbrennung organischer Substanzen* in überhitztem Wasserdampf basirt wurde (3). Während bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in Luft höchstens 10 bis 15 Proc. des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergehen, wird durch überhitzten Wasserdampf etwa die Hälfte direct in Ammoniak übergeführt; der Rest findet sich vollständig in dem in der Vorlage condensirten Theer. Eine vollständige Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak soll jedoch ermöglicht werden durch Ueberleiten der Dämpfe über eine — fabrikmäfsig hergestellte — „Contactmasse“, bestehend aus einem gebrannten Gemenge von Moor, Wiesenkreide und Cementthon, welche vermöge ihrer Porosität bei Glühhitze die vollständige Zersetzung der organischen Substanz durch den Wasserdampf erwirkt,

(1) Landw. Vers.-Stat. **28**, 343. — (2) Eine Erwähnung der Methode findet sich bereits JB. f. 1882, 1348. — (3) In Wasserdampf von 1000° sollen organische Substanzen ebenso rasch verbrennen wie in einem ebenso heifsen Luftstrom.

ohne dafs freies Stickstoffgas auftritt. Zur Verwerthung dieser Thatsachen für analytische Zwecke wurde von Ihm ein *Apparat* construirt, welcher in der citirten Abhandlung detaillirt beschrieben und abgebildet ist; das Wesentliche an demselben ist ein zur hellrothen Gluth in einem Kohlenofen zu erhitzendes Eisenrohr, welches das Schiffchen mit der zu analysirenden Substanz aufnimmt; durch einen gleichmäfsigen Strom überhitzten Wasserdampfes wird die organische Substanz vergast und das Gemisch von Gasen und Wasserdampf durch eine ebenfalls rothglühende, 30 cm lange Schicht der oben erwähnten Contactmasse geleitet. Das austretende Gemenge von Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak gelangt dann in eine abgekühlte und mit Normalsalzsäure beschickte Vorlage, welche das gebildete Ammoniak aufnimmt. Dasselbe wird nach beendigter Operation durch Titriren ermittelt. Die Substanzen können in feuchtem oder durchnäfstem, Vegetabilien in grünem Zustande zur Verbrennung gelangen; durch Rückwägen des Schiffchens nach der Verbrennung erfährt man die Menge der gebildeten Asche. Beleganalysen von Futter- und Nahrungsmitteln, auch von salpeterhaltigen Vegetabilien, Guano (unter Zusatz von Zucker und essigs. Natron), sowie von Chili- und Kalisalpeter wurden aufgeführt. Salpeter soll zunächst unter Zusatz von Zucker in Wasser gelöst und mit geglühtem Dinasthon vermengt werden. — Die Genauigkeit obiger Methode ist übrigens von verschiedenen Seiten in starke Zweifel gezogen worden und es sei dieserhalb auf eine Polemik zwischen Märker (1), P. Wagner (2) und E. Meyer (3) verwiesen.

A. Goldberg (4) hat sich mit der *Stickstoffbestimmung* in *Nitro-*, *Azo-* und *Diazoverbindungen* beschäftigt. Da die von verschiedener Seite vorgeschlagenen Modificationen (5) der Will-Varrentrapp'schen Methode noch zu keinen befriedigenden Resultaten hinsichtlich der Umwandlung des Gesammt-

(1) Chemikerzeitung 1883, 1447, 1588. — (2) Daselbst 1883, 1475. — (3) Daselbst 1883, 1587. — (4) Ber. 1883, 2546. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 1048; f. 1881, 1195; sowie diesen JB. im Folgenden.

stickstoffs jener Verbindungen in Ammoniak geführt haben, so hat Er neue Versuche angestellt mit einem Gemenge von gleichen Theilen Zinnsulfür und Natronkalk, welchem noch 5 bis 10 Proc. gepulverter Schwefel zugesetzt sind. Ein solches Gemenge liefert, für sich allein erhitzt, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Die Ammoniakmenge, welche diese Mischung mit Nitraten (Kalisalpeter, salpeters. Ammon) entwickelt, bleibt allerdings um 1 bis $1^1/_2$ Proc. hinter der theoretischen zurück, dagegen gab Ihm die Verbrennung organischer Nitro- und Azoverbindungen auf diese Weise genaue Resultate. Die 40 bis 50 cm langen Verbrennungsrohre werden so beschickt, dafs sich hinten eine circa 5 cm lange Schicht grober Natronkalk befindet, dann folgt eine 15 bis 20 cm lange Schicht des Gemenges, in welchem mittelst Mischungsdrahtes die gepulverte Substanz gleichmäfsig vertheilt wird, darauf eine 5 bis 10 cm lange Schicht des Gemenges und vorn wieder grober Natronkalk. Das gebildete Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge zurücktitrirt. Zur Verbrennung des leicht flüchtigen *Azobenzols* ist ein 60 cm langes Rohr zu nehmen und darauf zu achten, dafs eine 25 cm lange Schicht Natronkalk bereits genügend erhitzt ist, bevor die Substanz allmählich erwärmt wird (1). Für gemischte Azoverbindungen von hohem Molekulargew. hat ein Zusatz von Zinnsulfür zum Natronkalk keinen wesentlichen Einflufs mehr auf das Resultat der Stickstoffbestimmung; bei Anwendung von 0,2 bis 0,4 g Substanz erhält man mit der Will-Varrentrapp'schen Methode genügende Zahlen. — Ganz verschieden von den Azokörpern verhalten sich die Diazoverbindungen; sie geben bei der Verbrennung mit dem Reductionsgemisch kein oder nur sehr wenig Ammoniak.

C. Arnold (2) beschickte zur *Stickstoffbestimmung* unter Combination der Methoden von J. Ruffle (3) und A. Guyard (Tamm) (4) eine Röhre mit einer Mischung fast vollkommen was-

(1) Auch die Verbrennung einiger Tropäoline, wie β-naphtolazobenzolsulfos. Natrium, erforderte grofse Vorsicht. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 437 (Ausz.); vgl. JB. f. 1882, 1303. — (3) JB. f. 1881, 1195. — (4) JB. f. 1882, 1268.

serfreien essigs. Natrons, unterschwefligs. Natrons und Natronkalkes; die Substanz wurde mit dem Drahte eingemischt, dann von der ersten Mischung vorgelegt. Die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen salpeters. Salze gaben zum Theil befriedigende Resultate, die Stickstoffbestimmungen in Pikrinsäure und in Nitroprussidnatrium fielen dagegen sehr erheblich zu niedrig aus.

H. Bungener und L. Fries (1) haben die *Stickstoffbestimmungsmethode* von W. Bettel (2) empfohlen, besonders wenn es sich um die Analyse von Substanzen handelt, welche entweder flüssig oder schwer zu pulvern sind. Sie modificirten den Apparat dadurch, dafs sie den Hals der von Bettel benutzten Kupferflasche mit einem Kühler umgaben und auf dieselbe eine im unteren Theile mit Glaswolle angefüllte Entbindungsröhre setzten. Die Gase werden dadurch gezwungen, das in der Glaswolle condensirte Wasser zu passiren und den mitgerissenen Natronstaub hier abzugeben. — Für die Bestimmung des *Stickstoffs in Bier* und in *Gerste* haben Sie specielle Vorschriften gegeben.

H. B. Shepherd (3) beschrieb die verschiedenen Methoden zur *Bestimmung* von *Stickstoff* in Mischungen, welche stickstoffhaltige organische Substanz, Ammoniaksalze und Nitrate enthalten. — Dies veranlafste H. B. Yardley (4) zu einigen Bemerkungen.

E. Dreyfus (5) besprach die *Bestimmung* des *Stickstoffs* in *Düngern*. Den als Salpetersäure vorhandenen Stickstoff entfernt Er durch Erhitzen einer Probe mit conc. Schwefelsäure; den erkalteten Rückstand mischt Er mit kohlens. Kalk, fügt, wenn die Masse vollständig trocken ist, Natronkalk (6) hinzu und bestimmt den organischen und ammoniakalischen Stick-

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 71 (Ausz.). — (2) JB. f. 1882, 1303. — (3) Chem. News **47**, 75. — (4) Daselbst **47**, 92 (Corresp.). — (5) Bull. soc. chim. [2] **40**, 267. — (6) Zur Darstellung von Natronkalk wird ein Zusatz von reinem Zucker empfohlen (auf 3 Thle. Kalk 1 1/2 Thle. Aetznatron und 1/2 Thl. Zucker in 3 Thln. Wasser), um beim Glühen des Gemenges etwa vorhandene Spuren von Salpeter zu entfernen.

stoff nach Will und Varrentrapp. Der als Salpetersäure vorhandene wird in einer zweiten Probe nach der Methode von Schlösing (Vgl. JB. f. 1867, 859) als Stickoxyd bestimmt.

W. Massalski (1) gab für die Bestimmung des *Stickstoffgehaltes* in *ammoniakalischen Düngern* mittelst Natriumhypobromit unter Zusatz von *Glucose* (2) einen *Apparat* an. Salpetersäure wird unter diesen Umständen nicht reducirt, andere stickstoffhaltige Dungstoffe geben ihren Stickstoff nur theilweise ab: *Horn-* und *Fleischpulver* etwa $^1/_4$, *Fischguano* $^1/_{10}$, *Guano* $^4/_5$ des wirklichen Gehaltes.

Die Methode von J. Ruffle (3) zur Bestimmung des *Stickstoffs* wurde von D. Crispo (4) und H. Pellet (5) gut befunden, während G. Faſsbender (6) fand, daſs nach derselben bei Gegenwart von Salpeter zwar mehr Stickstoff erhalten wird, als nach dem Verfahren von Varrentrapp-Will, immer jedoch nur ein Theil des Salpeter-Stickstoffes.

J. König (7) hat sich ebenfalls mit der Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigem *Guano* beschäftigt. Er fand, daſs die Methode von Ruffle (8) sowohl als die von Grete (9) für *schwach salpeterhaltige* Düngemittel richtige Resultate giebt — er zieht die Verbrennung mit Xanthogenat des geringeren Zeitaufwandes wegen vor —, daſs aber beide im Stiche lassen, wenn dem Guano weitere Mengen von Salpeter beigemengt werden. Der Stickstoff einer solchen Mischung und ebenso der des reinen Salpeters wird durch die genannten Methoden nur unvollständig in Ammoniak übergeführt. Als Ersatz für das Dumas'sche Verfahren hat nun König eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, auch bei künstlichem Salpeterzusatz sämmtlichen Stickstoff des Düngemittels in Ammoniak überzu-

(1) Bull. soc. chim. [2] **40**, 18. — (2) Nach Fauconnier, JB. f. 1880, 1202. — (3) JB. f. 1881, 1195. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 434 (Ausz.). — (5) Daselbst (Ausz.). — (6) Daselbst (Ausz.); zu denselben Resultaten gelangte C. Arnold, JB. f. 1882, 1303. — (7) Rep. anal. Chem. **3**, 1; Ber. 1883, 437 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1883, 436 (Ausz.). — (8) JB. f. 1881, 1195. — (9) JB. f. 1878, 1048; König verwendet eine Mischung von 100 g Natronkalk, 12 g xanthogens. Kalium und 5 g Weinsäure.

führen. Zu diesem Zwecke wiegt Er 1,0 bis 1,5 g der Substanz in einem Kolben von 400 bis 500 ccm Inhalt, verbindet denselben mit einer mit Normalschwefelsäure beschickten Will-Varrentrapp'schen Vorlage und läfst durch eine Trichterröhre 75 ccm einer Kalilauge, die 50 g Kalihydrat und 0,75 g übermangans. Kalium in 100 ccm enthält, einlaufen. Nach etwa 2stündigem Kochen läfst Er erkalten und giebt dann 75 ccm Alkohol, in welchem circa 10 g Zink- und ebensoviel Eisenpulver aufgeschlämmt sind, in den Kolben (1). Sobald die erste stürmische Wasserstoffentwicklung vorüber ist, wird das gebildete Ammoniak mit dem Alkohol abdestillirt. — Die Methode von Guyard (Tamm) (2) gab Ihm auch für natürlichen *Peruguano* keine richtigen Resultate (3).

A. Stutzer (4) bestimmte den *Stickstoffgehalt* verschiedener *animalischer Düngstoffe* unter besonderer Berücksichtigung des bei Behandlung desselben mit Pepsin in Lösung gehenden Stickstoffs.

J. Ruffle (5) hat die *Stickstoffbestimmung* organischer Substanzen, welche Nitrate enthalten, durch Verbrennung mit einer Mischung von *Natronkalk*, *Weinsäure* und *xanthogens. Kali*, wie es von König (6) empfohlen wäre, nur dann brauchbare Resultate geliefert, wenn die Menge des Nitratstickstoffs gering ist (bis zu circa 1 Proc. der angewandten Substanz) (7). Er empfiehlt nochmals die von Ihm vorgeschlagene Mischung von Natronkalk, Natriumhyposulfit und Holzkohle (8).

F. Hefs (9) hat die von W. Hempel (10) angegebene

(1) J. König, JB. f. 1881, 1167; vgl. zu dieser combinirten Oxydations- und Reductionsmethode auch das Stickstoffbestimmungsverfahren von Kjeldahl, diesen JB. S. 1585. — (2) JB. f. 1882, 1268. — (3) Vgl. C. Arnold, JB. f. 1882, 1303. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 352 (Ausz.). — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 150 (Ausz.). — (6) Siehe diesen JB. S. 1590; vgl. auch Grete, JB. f. 1878, 1048. — (7) König hat das hier angegebene Verfahren auch nur für *schwach salpeterhaltige* Düngemittel empfohlen (siehe diesen JB. S. 1590). *E. E.* — (8) JB. f. 1881, 1195. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 128 (Ausz.). — (10) JB. f. 1881, 1201; vgl. auch Lunge, JB. f. 1882, 1307.

Methode der *Bestimmung* von *Stickstoff* in *Explosivkörpern (Nitromannit, Nitroglycerin, Nitrocellulose)* durch Schütteln derselben mit Schwefelsäure und Quecksilber in Lunge's Nitrometer (1) weiter ausgebildet.

R. T. Plimpton und E. E. Graves (2) beschrieben eine neue Methode der *Bestimmung* von *Halogenen* in *flüchtigen organischen Verbindungen* (3). Ein aus Glas nach Bunsen's Princip angefertigter Brenner nimmt in einer Kugel den zu analysirenden Körper auf. Durch Erwärmen mit heifsem Wasser (oder einer Gaslampe, wenn der Siedepunkt über 135° liegt) wird die Verbindung verflüchtigt, ihre Dämpfe werden durch die Flamme des Brenners geleitet, die Verbrennungsgase aber mittelst eines über die Flamme aufgesetzten Rohres in den Absorptionsapparat gesaugt. Dieser besteht aus zwei U-förmigen Röhren, welche mit Glasperlen gefüllt und mit je 50 ccm Natronlauge (1,5 Aetznatron auf 100 ccm Wasser) beschickt sind. Schliefslich passirt der Gasstrom noch eine kleine, mit Silbernitratlösung gefüllte Flasche. Durch die Verbrennung werden die Halogene hauptsächlich in die entsprechenden Wasserstoffsäuren übergeführt, denen eine geringe Quantität der freien Halogene beigemengt ist. Dies Gemenge wird durch das Alkali absorbirt, während die Silbernitratlösung sich nicht trüben darf. Nach der in 15 bis 20 Minuten beendigten Operation wird die Natronlauge herausgespült, mit etwas schwefliger Säure 10 Minuten lang gekocht, um die etwa gebildeten Sauerstoffsäuren der Halogene zu reduciren, dann mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Die Resultate sind genau, wenn die Verbrennung so geleitet wird, dafs die Flamme des Brenners nur an der Spitze ein wenig leuchtend wird.

Die Bestimmung von *Chlor* in Flüssigkeiten, welche *organische Substanzen* und *Schwefelverbindungen* enthalten (Cloaken-

(1) JB. f. 1879, 1107. — (2) Chem. Soc. J. 43, 119. — (3) Vgl. Carius, JB. f. 1861, 833; f. 1865, 732; J. Volhard, JB. f. 1877, 1076; W. Fees, C. Schraube und J. B. Burckhardt, JB. f. 1879, 1061; H. Schiff, JB. f. 1879, 1062.

ser, organische Secrete), läfst sich nach F. Muck (1) am
achsten nach vorhergegangener Oxydation mittelst Kalium-
manganat in alkalischer Lösung ausführen. Die entstandene
infärbung wird durch Zusatz von Alkohol zum Verschwinden
racht, Aldehyd und Alkohol werden durch Kochen verjagt.

Zur Bestimmung von *Chlor, Schwefelsäure* und *Chrom* bei
genwart *organischer Substanzen* verfährt Ch. T. Pomeroy (2)
dafs Er zur Zerstörung der organischen Materie mit kohlens.
salpeters. Alkali schmilzt, die Schmelze mit Wasser extra-
, zu der Lösung salpetrigs. Kalium, Natrium oder Ammonium
zufügt und dann mit Salpetersäure übersättigt. Nach 12stün-
em Stehen in der Kälte ist das Chromat durch die salpetrige
re vollständig reducirt; durch Ammoniak wird dann das
om gefällt, im Filtrat Schwefelsäure und zuletzt Salzsäure
gewöhnlicher Weise bestimmt. Bei Abwesenheit von Chlor
n durch Kochen der Chromatlösung mit der salpetrigen Säure
sofortige Reduction bewirkt werden. Zur Darstellung von
em Natriumnitrit und -nitrat gab Er Vorschriften.

Nach Ellenberger und Hofmeister (3) läfst sich *Salz-*
re im *Mageninhalte* nachweisen, wenn mindestens 0,1 bis 0,15
c. vorhanden sind. Der Nachweis wird von Ihnen geführt
ch die Einwirkung auf organische Farbstoffe, wie *Methylvio-*
Dahlia, Helianthin, Fuchsin, Cyanin, Weinfarbstoff; Pepton-
ngen, die 0,1 bis 0,2 Proc. Salzsäure enthalten, werden durch
sphorwolframsäure gefällt; die *Verzuckerung* von *Kleister*
ch Speichel wird verhindert. Behandelt man *Kienholz* mit
bolsäure, bringt dann 0,1 Proc. Salzsäure darauf und setzt
lem Sonnenlichte aus, so tritt Grünfärbung ein. Mit *Milch-*
re treten diese Reactionen nicht ein; Helianthin wird durch
kere Milchsäure geröthet, die Röthung verschwindet aber bei
Behandlung mit Aether.

Nicht ganz im Einklange hiermit stehen einige von H. See-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 222. — (2) Am. Chem. J. **5**, 41;
em. News **48**, 41. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 215 (Ausz.).

mann (1) gemachte Angaben. Nach Ihm wird der Nachweis von *Salzsäure* mittelst *Methylviolett* erheblich gestört durch Gegenwart von *Pepton*. Eine 1 procentige Peptonlösung mufs 0,4 Proc. Salzsäure enthalten, um eine wahrnehmbare Reaction zu geben. Ebenso verhält sich die von Uffelmann angegebene Reaction mit *Weinfarbstoff*. Empfehlenswerther scheint es Ihm, die von Hehner (2) zum Nachweis von Mineralsäuren im Essig empfohlene Methode für den Nachweis freier Salzsäure im Magen zu verwerthen. Das Gemenge organischer und anorganischer Säuren w malalkali neutralisirt, geglüht und mit Normalsäure zur . Sind anorganische Säuren vorhanden, so wird zur Ne ion der Asche weniger Säure gebraucht, als vorher zur N ation der Säuren Alkali.

J. H. Gladstone u ibe (3) führten zur *Wiedergewinnung* von *Jod* aus R len organischer Jodide dasselbe durch ein Kupferzink in Zinkjodid über, welches mit heifsem Wasser ausge nd durch Chlorkalk zersetzt wurde.

E. H. Keiser (4) empfa r Bestimmung von *Schwefel* in *organischen Verbindungen* Liebig's Methode des Schmelzens mit Kaliumhydroxyd und Salpeter (5) im Silbertiegel. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Neutralisiren mit Salzsäure soll man erkalten lassen und mit $^3/_4$ bis 1 Liter Wasser verdünnen, um das in der Chlorkaliumlösung gelöste Silber (vom Tiegel herrührend) zu fällen.

P. Claësson (6) hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des *Schwefels* in *organischen Körpern* (7) einer kritischen Besprechung unterworfen und schliefslich eine neue Methode empfohlen, welche auf der Verbrennung der organischen

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 216 (Ausz.). — (2) JB. f. 1876, 1010. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 345. — (4) Am. Chem. J. **5**, 207. — (5) Keiser wandte folgende Verhältnisse an : 10 g Aetzkali, 0,1 bis 0,3 g Substanz, 1 g Salpeter. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 177 ; Chem. News **47**, 273 (Ausz.). — (7) Von den neueren Bestimmungsmethoden vgl. Weidel u Schmidt, JB. f. 1877, 1048; Fahlberg und Iles, JB. f. 1878, 1

anz in einem aus *Sauerstoff* und *Stickoxyd* gemischten
rom beruht. Das Stickoxydgas wird aus Kupfer und Sal-
äure in einem Kipp'schen Apparat entwickelt und mit
etwa gleich starken Sauerstoffstrom durch ein Verbren-
rohr geleitet, welches aufser der Substanz mehrere Rollen
'latindrahtnetz, sowie ein mit rauchender Salpetersäure an-
tes Schiffchen enthält. Bezüglich der Details der Be-
ung sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Wenn die
anz verbrannt und sowohl die Salpetersäure als die ge-
e Schwefelsäure in eine mit Wasser beschickte Vorlage
estillirt sind, läfst man erkalten und wäscht das Rohr mit
er aus, bis sich keine Reaction auf Schwefelsäure mehr
Das Waschwasser wird zusammen mit dem Inhalt der
ge zur Trockene verdampft und — nach völliger Vertrei-
der Salpetersäure — in dem Rückstand die Schwefelsäure
htsanalytisch oder durch Titrirung mit $^1/_2$ Normalalkali
amt.

'. Schönfeldt und H. Beckurts (1) haben in einem
tze über den *Nachweis* der *Blausäure* bei gerichtlich-
schen Untersuchungen zwei ältere Methoden von Neuem
hlen, welche den Nachweis von Blausäure oder Cyan-
n *neben nicht giftigen Doppelcyaniden* gestatten. Die Me-
von Jaquemin (2), welche darauf beruht, dafs Cyan-
n (nicht aber Ferrocyankalium) beim Destilliren mit einer
ntrirten Lösung von zweifach-kohlens. Natrium Cyan-
rstoffsäure abgiebt, wurde von Ihnen durchaus zuverlässig
den; Sie fanden, dafs eine neutrale Ferrocyankaliumlösung
estillation im Kohlensäurestrom allerdings auch unter Blau-
abgabe zerlegt wird, eine alkalische jedoch nicht. Eine
e, von Ch. Th. Barfoed (3) empfohlene Methode, nach
er die Blausäure der angesäuerten Lösung durch Aus-
teln mit Aether entzogen wird, in welchen Ferrocyan-

) Arch. Pharm. [3] **21**, 576; Chem. News **48**, 199 (Ausz.). —
. f. 1875, 964. — (3) Lehrb. der organischen qualitativen Analyse.
hagen.

wasserstoffsäure nicht übergeht, empfiehlt sich besonders für den Nachweis von *Quecksilbercyanid* neben *Ferrocyankalium*, zu welchem das Jaquemin'sche Verfahren nicht brauchbar ist.

Nach C. L. Bloxam (1) reagirt eine *Cyankaliumlösung* beim Erhitzen mit *Ferricyankalium* unter Bildung von Ferrocyankalium, Blausäure und kohlens. Ammonium hauptsächlich nach folgender Gleichung : $2 K_3Fe(CN)_6 + 2 KCN + 2 H_2O = 2 K_4Fe(CN)_6 + HCN + NH_3 + CO_2$.

Derselbe (2) berichtete [illegible] einige Reactionen von *Cyansilber*, *Ferrocyansilber* und [illegible] *ansilber*. Wird Ferrocyansilber mit wässerigem Ammo[illegible] gekocht, so bildet sich aufser Cyansilber, Cyanammonium [illegible] Eisenoxydul (3) auch Eisenoxyd und metallisches Silber; [illegible] auge wirkt in der Kälte unter Bildung von Ferricyansilber [illegible] Abscheidung von Silber ein, in der Wärme ist seine Einwi[illegible] analog derjenigen des Ammoniaks. — Ferricyansilber [illegible] von Kalilauge in der Kälte zersetzt in Silberoxyd und Ferri[illegible] nkalium; beim Kochen bildet sich eine blafsrothe Verbindung vo[illegible] *yansilber* und *Ferricyansilber*, bei längerem Kochen scheidet sich Silber und Eisenoxyd ab, so dafs der blafsrothe Niederschlag schwarz wird. — Mit Silberoxyd gekocht wird Ferrocyansilber zu Ferricyansilber oxydirt, indem sich gleichzeitig Cyansilber, metallisches Silber und Eisenoxydul bilden. Ferricyansilber zersetzt sich beim Kochen mit Silberoxyd nach der Gleichung $2 Ag_3Fe(CN)_6 + 3 Ag_2O = 12 AgCN + Fe_2O_3$; das Cyansilber bildet mit unzersetztem Ferricyansilber die oben erwähnte blafsrothe Verbindung.

Derselbe (4) beschrieb die Auffindung von *Cyansilber* neben *Chlorsilber* durch das Mikroskop; Silbercyanid bildet, wenn es mit einem Tropfen Ammoniak schwach erwärmt wird, nadelförmige Krystalle, während Chlorsilber bei gleicher Behandlung in kleinen Octaëdern krystallisirt. Aus heifser Salpetersäure fällt Silbercyanid als gelatinöse Masse aus, welche unter dem Mikroskop ebenfalls als feine Nadeln erscheint. Als

(1) Chem. News **49**, 73. — (2) Chem. News **49**, 73. — (3) Vgl. Weith, JB. f. 1869, 323. — (4) Chem. News **49**, 49.

ische Prüfung auf Silbercyanid empfahl Er Eindampfen mit vefelammonium und Versetzen mit Eisenchlorid.

Zur *mafsanalytischen Bestimmung* von *Ferrocyankalium* im n Salz oxydirte J. Tcherniac (1) die zu untersuchende ing zunächst durch eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung etwas Schwefelsäure, um Beimengungen hierdurch unschäd- zu machen; nach vollendeter Oxydation fügt er Aetznatron rofsem Ueberschufs zu, reducirt die heifse Lösung mit soviel noxydulsulfat, dafs der Niederschlag durch abgeschiedenes noxyduloxyd schwarz gefärbt ist und bestimmt in der fil- en Lösung das Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit vefelsäure durch titrirte Chamäleonlösung. Aus Mutter- en, welche 15 Proc. oder weniger Ferrocyankalium enthalten, man das letztere durch Zusatz von 95 procentigem Alkohol, etwas Essigsäure zugesetzt ist, ausfällen, mit Alkohol aus- hen, trocknen, in Wasser lösen und dann mit Chamäleon- ng titriren.

J. Barnes und W. T. Liddle (2) führten die *mafsana- che Bestimmung* von *Sulfocyaniden* des Handels, welche ig mit minderwerthigen Salzen verfälscht sind, durch Ti- ng der in Wasser gelösten Substanz mit Kupfersulfatlösung r Zusatz von Natriumdisulfitlösung aus. Sulfocyans. Kupfer- lul scheidet sich ab; es wird mit dem Zusatz der Kupfer- ng fortgefahren, bis ein nach kurzem Absitzen des Nieder- ges herausgenommener Tropfen der Lösung mit Ferrocyan- im sofortige (3) Braunfärbung zeigt.

L. Hugounenq's (4) Modification von Bunsen's *Harn- bestimmung* (5) besteht darin, dafs die Harnstofflösung in einer schmolzenen Glasröhre auf 180 bis 190° im Oelbade eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 131 (Ausz.); Chem. News **47**, 254 (Ausz.).) Chem. Centr. 1883, 629. — (3) Das suspendirte Cuprosulfocyanid färbt bei kurzem Stehen ebenfalls braun, durch Oxydation zu Cuprisalz; man daher auf *augenblickliche* Braunfärbung achten. — (4) Monit. scientif. [3] 590; vgl. auch daselbst S. 1097; Compt. rend. **97**, 48. — (5) JB. f. u. 1848, 989.

Stunde lang erhitzt und das gebildete Ammoniumcarbonat durch Titriren bestimmt wird. Zur Bestimmung des Harnstoffs im *Urin* wird letzterer zuerst durch Kochen mit ungewaschener Thierkohle entfärbt und gleichzeitig neutralisirt. Eiweifshaltiger Harn wird zuvor aufgekocht. Das Verfahren giebt etwas höhere Resultate als die Bestimmung durch Hypobromit. Für zuckerhaltige oder stark magnesiahaltige Harne eignet sich die Methode nicht.

C. L. Bloxam (1) hat für den *Nachweis* von *Harnstoff* Umwandlung desselben in *Cyanursäure* empfohlen, welche durch ihr Baryumsalz oder am besten durch das charakteristische Kupferammoniumsalz erkannt werden kann.

Eine Arbeit von L. T. Wright (2) behandelt die Bestimmung von *Schwefelwasserstoffgas* und *Kohlensäure* im *Leuchtgas*. Wird dieselbe im Eudiometer nach Bunsen (3) ausgeführt, so empfiehlt es sich, die zur Absorption von Schwefelwasserstoff verwendete Kugel von Mangansuperoxyd vor dem Gebrauche mit reinem Leuchtgase zu sättigen. Er zieht jedoch die gewichtsanalytische Bestimmung (4) vor und beschreibt den von Ihm hierzu benutzten *Apparat*. Den mit Kupfersulfat präparirten Bimsstein fand Er als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff ungeeignet, weil die Bildung von schwefliger Säure auch durch Bimsstein erfolge, welcher bei 150° oder darunter getrocknet wurde und weil andererseits die frei werdende Schwefelsäure Anlafs geben könne zur Bildung von Sulfosäuren aus Bestandtheilen des Leuchtgases. Dagegen empfahl Er, zur Absorption phosphors. Kupferoxyd zu verwenden, erhalten durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit einfach-phosphors. Natron und Trocknen des Niederschlages bei 100°. Die damit gefüllten Absorptionsröhren werden vor dem Gebrauch mit Leuchtgas gesättigt. Quecksilberoxyd erwies sich als ungeeignet für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, weil es aus unbekannten Gründen durch Ueberleiten von reinem Leuchtgase an Gewicht

(1) Chem. News **47**, 285. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 267. — (3) Gasometrische Methoden, 1877. — (4) Vgl. Fresenius, JB. f. 1864, 677.

ırt. Die Absorption der Kohlensäure findet in gewöhn- Weise durch eine mit Natronkalk beschickte Röhre statt. ıoniakhaltiges Leuchtgas wird vor der Analyse über Bims- stücke geleitet, welche mit syrupdicker Phosphorsäure ge- t sind. Werden Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu- ıen durch Natronkalk absorbirt, so fallen die Bestimmungen niedriger aus, als wenn der Schwefelwasserstoff zuvor hosphors. Kupferoxyd absorbirt wird und alsdann die Kohlen- durch Natronkalk.

Theodor Poleck (1) bestimmte die *Gesammtmenge* des *efels* im *Leuchtgase* (2) vermittelst Durchsaugens der Ver- ıungsproducte des letzteren durch Natronlauge, welche mit ı bis zur Röthung versetzt wurde, und Fällung der ge- ten Schwefelsäure als Baryumsulfat. Der benutzte *Appa-* ndet sich in der Abhandlung abgebildet und beschrieben.

F. Beilstein (3) hat eine Untersuchung über *Petroleum- ıng* veröffentlicht. Er fand, daſs die Zuverlässigkeit der Appa- von Abel, Engler (4) u. a. abhängig ist von der Con- tion der einzelnen Exemplare. Sind die Marken, bis zu ıen das Petroleum einzufüllen ist, nicht genau in derselben angebracht, so geben auch Apparate von gleichen Dimen- n verschiedene Resultate. Auch die Resultate des nach Liebermann'schen Verfahren der Petroleumprüfung (5) Stoddard (6) construirten *Apparates* hängen von den ensionen desselben ab. Die Höhe des letzteren soll das 7 fache der Breite betragen, die durchgeleitete Luftmenge nicht zu klein sein; endlich ist auch die Zeitdauer von wesent- n Einfluſs, in der man die Flamme an die Oeffnung Apparates hält. Auf Grund dieser Feststellungen ist von

) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 171. — (2) Vgl. Valentin, JB. f. 1868, D. Knublauch, JB. f. 1882, 1305; auch Tieftrunk, JB. f. 1876, Sauer, JB. f. 1873, 1090; Letheby, JB. f. 1872, 903; Mixter, 1872, 918; Brügelmann, JB. f. 1876, 971. — (3) Zeitschr. anal. 1883, 309. — (4) JB. f. 1881, 1199. — (5) JB. f. 1882, 1458. — ıselbst, 1459.

Ihm das Verfahren der Petroleumprüfung mit einem Apparate, ähnlich dem von Stoddard construirten, genau präcisirt worden. Bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln differirten die einzelnen Bestimmungen um nicht einmal 1/4 Proc. — Besonders empfohlen wird von Ihm als Prüfungsmethode der Güte und gleichzeitig der *Feuergefährlichkeit* eines Petroleums die Destillationsprobe. Er zerlegt durch die Destillation das Petroleum in drei Theile : 1) leichtes Oel, unter 150° abdestillirend; 2) Leuchtöl (Kerosin) mit dem Siedepunkt 150 bis 270°; 3) schweres Oel, Siedepunkt über 270°. Ein gutes *amerikanisches Petroleum* soll weniger als 5 Gewichtsprocent leichtes Oel und weniger als 15 Proc. schweres Oel enthalten, während ein *kaukasisches* Petroleum (1) selbst über 20 Proc. schweres Oel enthalten darf, ohne an Brauchbarkeit zu verlieren; die Feuergefährlichkeit nimmt selbstverständlich ab mit dem Gehalt an schwerem Oel.

O. Braun (2) erwarb sich ein Patent auf Verbesserungen an dem Abel'schen *Petroleumprober* (3).

F. A. Abel (4) hat auf die Aenderungen aufmerksam gemacht, welche der *Entflammungspunkt* eines *Petroleums*, mit dem von Ihm (3) angegebenen Apparate bestimmt, mit dem Luftdruck und der Temperatur erleidet. Der Entflammungspunkt wird um so niedriger, je geringer der Luftdruck ist (5). Bei rascher Aenderung des Luftdruckes soll jedoch eine gewisse Zeit erforderlich sein, bevor der Entflammungspunkt des Petroleums die entsprechende Veränderung erleidet (?). Durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur wurde der Entflammungspunkt ebenfalls erniedrigt; erst durch mehrtägige Abkühlung erlangte das Petroleum wieder seinen normalen Zustand.

C. T. Kingzett (6) führte einige Analysen von *Asphalt*-

(1) Vgl. F. Beilstein und A. Kurbatow, JB. f. 1880, 435; f. 1881, 1316. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 47 (Ausz.). — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1200. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 109 (Ausz.). — (5) Es folgt diefs ja naturgemäfs aus der mit verringertem Luftdruck steigenden Verdampfung des Petroleums. *(E. E.)*. — (6) Anal. 8, 4.

nach folgender Methode aus : Die lufttrockene Probe
Terpentinöl extrahirt, das Lösungsmittel abdestillirt, der
d bei 100° getrocknet und als *Bitumen* gewogen. Der
ntinöl unlösliche Theil wird mit Aether gewaschen und
Trocknen mit Salzsäure behandelt; in der salzs. Lö-
den Kalk und Magnesia gewichtsanalytisch bestimmt;
in Salzsäure unlösliche Rückstand wird gewaschen,
t, gewogen und als Sand in Rechnung gebracht.

otze (1) hat darauf hingewiesen, daſs die *Prüfung*
oforms nach Yvon (2) ungünstige Resultate ergebe,
uren von Alkohol dem Chloroform beigemengt seien,
eimengung die Pharmacopöen mit Rücksicht auf die
Haltbarkeit des Chloroforms gestatten. Entfernt man
derholtes Schütteln mit Wasser jede Spur von Alko-
ält ein reines Chloroform sich stundenlang mit über-
Kali und wässeriger Kalilauge unverändert; nach
Zeit erst tritt infolge langsamer Zersetzung in ameisens.
Chlorkalium Grünfärbung ein.

. Gladstone und A. Tribe (3) bemerkten, daſs die
y (4) als *Reaction* auf *Alkohol* angegebene Blaufär-
er Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwe-
n gleicher Weise mit anderen reducirenden Substanzen,
oniumsulfid, Eisenvitriol, Natriumsulfit, Ameisensäure,
halten wird.

inert (5) wurde durch verschiedene Versuche zu dem
geführt, daſs die *Alkoholbestimmung* bei *Bierunter-*
nach der halymetrischen Methode (6) unzuverlässig ist.
Bestimmung von *Alkohol in zähen Flüssigkeiten* bläst

). anal. Chem. 1883, 29. — (2) Yvon (JB. f. 1882, 433) hat vorge-
hloroform auf seine Reinheit durch eine Lösung von 1 Thl. überman-
10 Thln. Kalihydrat in 250 Thln. Wasser zu prüfen; die rothviolette
Lösung soll sich binnen 5 Minuten nicht in Grün verändern. —
oc. J. 43, 346. — (4) JB. f. 1876, 1008. — (5) Zeitschr. anal. Chem.
— (6) Vgl. G. C. Wittstein, Taschenbuch der Nahrungs- und
llehre. Nördlingen 1878, S. 17, 599.

E. Borgmann (1) denselben zunächst mit Dampf ab und destillirt von dem etwa 100 ccm betragenden Destillat in gewöhnlicher Weise $^2/_3$ über. Dies zweite Destillat wird zur Bestimmung des spec. Gewichtes benutzt.

Th. J. Wrampelmeier (2) hat eine bekannte einfache Rechnung zur Ermittelung des Procentgehaltes eines *Alkohols* (resp. einer Säure oder Salzlösung), welcher durch Mischung aus Alkoholen bekannten Gehaltes erhalten werden soll, ausführlich erörtert.

Bei Bestimmung des im *Branntwein* nach der Methode von J. Otto (3) C. Krauch (4) keine guten Resultate. — W. Lenz (5) hte hierzu die treffende Bemerkung, dafs die analytisch hlen für valerians. und essigs. Baryt von Krauch falsch net seien.

Nach C. Reichl (6) sich *Glycerin* nachweisen durch die Rothfärbung, welche Kochen mit etwas *Pyrogallussäure* und Schwefelsäure nit Zinnchloridlösung gemischt wird diese Färbung rothv *Holzzellstoff* mit etwas *Pyrogallussäure* und Zinnchlorid ng gekocht, wird ebenfalls violett gefärbt.

L. Lindet (7) fand in der *Pernambuc-Ananas* über 1 Proc. *Mannit.*

L. Legler (8) hat Versuche angestellt über Bestimmungsmethoden des *Methylaldehyds.* Am einfachsten läfst sich die Bestimmung bewerkstelligen durch Ueberführung in *Hexamethylenamin* (9) nach der Gleichung : $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$. Man versetzt eine abgemessene Menge der Methylaldehyd enthaltenden Flüssigkeit mit einem Ueberschufs verdünnter Ammoniakflüssigkeit und titrirt nach etwa einer

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 534. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 40 (Ausz.). — (3) Oxydation zu Valeriansäure mittelst Chromsäure, Bestimmung des valerians. Baryums. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 125 (Ausz.). — (5) Daselbst. — (6) Dingl. pol. J. 248, 259. — (7) Rep. anal. Chem. 188, 312 (Ausz.). — (8) Ber. 1883, 1333. — (9) Vgl. Buttlerow, JB. f. 18, 428; f. 1867, 500; J. Volhard, JB. f. 1875, 463.

Stunde mit Schwefelsäure zurück. Aus der verbrauchten Ammoniakmenge berechnet sich der in Lösung gegangene Methylaldehyd. — Auch die Ueberführung in Ameisensäure durch mäfsig verdünnte Natronlauge läfst sich für die Bestimmung des Methylaldehyds verwerthen; man hat in diesem Falle 2 Tage lang im geschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen und dann die Temperatur einige Stunden auf circa 80° zu steigern. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure zurücktitrirt und aus der verbrauchten Menge Natronhydrat der Methylaldehyd nach der Gleichung : $2 CH_2O + NaOH = HCO_2Na + CH_3OH$ gefunden. In der Kälte oder bei kürzerem Erwärmen ist diese Reaction unvollständig, während beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden gewöhnlich Verharzung eintritt. — Endlich läfst sich das nach obiger Gleichung gebildete Hexamethylenamin auch gewichtsanalytisch bestimmen, indem die mit überschüssigem Ammoniak versetzten Flüssigkeiten in flachen Glasschälchen zuerst bei 40°, dann über Schwefelsäure verdunstet werden. Der Rückstand wird als Hexamethylenamin, welches jedoch bei gewöhnlicher Temperatur auch etwas flüchtig ist, gewogen.

F. Penzoldt und E. Fischer (1) haben ein neues Reagens auf *Aldehyde* in der *Diazobenzolsulfosäure* gefunden. Eine alkalische Lösung derselben giebt mit *Traubenzucker* und mit *Acetaldehyd* nach 10 bis 15 Minuten eine rothviolette Farbe. Die beständigeren aromatischen Aldehyde geben diese Reaction ebenfalls, wenn etwas Natriumamalgam zugefügt wird, wodurch auch im ersten Falle die Farbstoffbildung beschleunigt und verstärkt wird. Man löst krystallisirte Diazobenzolsulfosäure in circa 60 Thln. kaltem Wasser und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und läfst stehen. Die Anwesenheit eines Aldehyds giebt sich nach 10 bis 20 Minuten durch eine rothviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Farbe zu erkennen. Die Probe, welche für Acet-, Valer-, Oenanth- und

(1) Ber. 1883, 657.

Benzaldehyd, beim Furfurol und Glyoxal geprüft wurde, ist viel empfindlicher als die Reaction mit *Fuchsinschwefligsäure* (1). *Chloral* und *Benzoïn* geben sie nicht.

M. Grodzki (2) gründete einen Nachweis von *Acetal* darauf, dafs sich dasselbe beim Ansäuern mit Salzsäure bereits in der Kälte in Aldehyd und Alkohol zersetzt, welche Zersetzungsproducte leicht durch die *Jodoformreaction* (3) nachgewiesen werden können, während eine wässerige Lösung von Acetal direct mit Natronlauge und Jodlösung versetzt völlig farblos bleibt.

Als empfindliches Re[illegible] auf *Phenol* wurde von J. F. Eykman (4) eine Lösu[illegible] *Salpetrigsäure-Aethyläther* in Alkohol (oder auch salpetri[illegible]und Alkohol) empfohlen. Die eintretende rothe Färbu[illegible]ch bis zu einer Verdünnung von 1 : 2000000 erkennbar[illegible]

H. Hager (5) ma[illegible]en über Prüfung von Buchentheer*kreosot*. Dasselbe so[illegible]n doppelten Volum Glycerin unlöslich sein; *Phenol* läfs[illegible]urch 75 procentiges Glycerin oder durch 5 procentige Amm[illegible]lösung ausschütteln. Mit dem gleichen Volum Natronlauge von 1,334 spec. Gewicht, ebenso mit dem doppelten Volum Petroleumbenzin soll Buchentheerkreosot klare Lösungen liefern; die letztere Lösung darf sich beim Schütteln mit Ammoniak oder Natronlauge von 1,160 spec. Gewicht im Verlauf einer halben Stunde nicht dunkel färben, ebenso darf mit Barytwasser keine rothe oder blaue Färbung auftreten. Schüttelt man echtes Kreosot mit 2 Volumen eines 15 bis 18 procentigen Ammoniaks, so ist es nach einer halben Stunde höchstens citronengelb gefärbt; gleiche Volumina Kreosot und *Collodium* müssen eine noch nach Verlauf einer halben Stunde flüssige Mischung geben.

(1) JB. f. 1866, 441; f. 1867, 505; f. 1881, 1205; beim Bittermandelöl ist die Reaction mit Diazobenzolsulfosäure noch in der Verdünnung 1 : 3000 sicher zu erkennen. — (2) Ber. 1883, 512. — (3) Vgl. A. Lieben, JB. f. 1870, 431. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 576 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 291; Chem. News **48**, 9.

G. Christel (1) schrieb über Nachweis und Bestimmung *Pikrinsäure.* Die in dem Aufsatze zusammengestellten ctionen der Pikrinsäure sind bekannt.

W. Bachmeyer (2) benutzte zum Nachweis freier *Schwe-äure* neben *organischen Säuren* die Rothfärbung, welche die ere einer *Brasilinlösung* ertheilt. Mit Sapanholzextractlösung änkte und getrocknete Papierstreifen werden in die zu unter-ende Lösung ungefähr $^1/_2$ Minute eingetaucht. Nach voll-digem Trocknen an der Luft färben sie sich pfirsichblüth-, wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure von mindestens Volumprocent Stärke enthalten war.

F. Göbel (3) bestimmte die *Essigsäure* im essig. Kalk h Eindampfen einer abgewogenen Menge des letzteren mit r bestimmten Quantität Phosphorsäure, Aufnehmen des kstandes mit Wasser und abermaliges Abdampfen, bis der uch nach Essigsäure verschwunden ist. Der Ueberschufs Phosphorsäure wird sodann mit Natronlauge unter Anwen-g von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt. Der im gs. Kalk des Handels enthaltene kohlens. Kalk und Aetz- wird in einer zweiten Probe durch Titrirung mit Salzsäure immt; für diese Verunreinigungen sind bei der ersten Be-mung entsprechende Correcturen zu machen.

R. Palm (4) hat zum Nachweis und zur quantitativen Be-mung der *Milchsäure* Versetzen ihrer Lösung mit basischem acetat und Fällung mittelst alkoholischen Ammons empfohlen. ausfallende Niederschlag ist in Alkohol unlöslich; er hat Ihm die Zusammensetzung $3 PbO . 2 C_3H_6O_3$.

C. Bischoff (5) hat zur Vorprüfung auf *Oxalsäure* bei giftungen die Wichtigkeit einer mikroskopischen Unter-ung gewisser Organe betont. Werden in der Magenschleim- und in den Harnkanälen der Nieren klinorhombische Pris- und vereinzelte quadratische Octaëder (beide Formen ge-

(1) Arch. Pharm. [3] 21, 190. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 228.
(3) Rep. anal. Chem. 1883, 374. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 223.
(5) Rep. anal. Chem. 1883, 308.

hören dem Calciumoxalat an) gefunden, welche bei Behandlung mit Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge, Eisessig unverändert bleiben, durch Salzsäure aber leicht zerstört werden, so ist eine Oxalsäurevergiftung wahrscheinlich. — Ferner machte Er darauf aufmerksam, dafs unter dem Namen *Kleesalz* gegenwärtig häufig das sogenannte *vierfach-oxals. Kalium*, welches schwerer löslich und daher weniger giftig ist als das Kaliumdioxalat, in den Handel kommt. Beim Extrahiren mit Alkohol, in welchem Kleesalz unlöslich ist, spaltet jenes Salz die Hälfte der Oxalsäure ab, welche in Lösung geht. Dies kann für die gerichtliche Chemie von Wichtigkeit sein, wenn es sich um Unterscheidung von Oxalsäure- und Kleesalzvergiftung handelt.

Papasogli und Poli (1) erkennen die *Aepfelsäure* an dem charakteristischen Geruche, den sie oder ihr Kalksalz beim Kochen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und etwas chroms. Kali entwickelt.

Zur Bestimmung der Gesammt-*Weinsäure* im *rohen Weinstein* ist von W. Fresenius (2) folgendes Verfahren empfohlen worden : 3 g der fein gepulverten Substanz werden mit 30 bis 40 ccm Wasser und 2 bis 2,5 g kohlens. Kali 10 bis 20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht, nach dem Abkühlen auf 100 ccm verdünnt und filtrirt. 50 ccm des Filtrates werden auf 10 ccm eingedampft, mit 2 ccm Eisessig und 100 bis 120 ccm 95 procentigem Alkohol versetzt und nach vollständiger Abscheidung des Weinsteins filtrirt. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird mit Wasser zum Kochen erhitzt und mit Normalnatronlauge titrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt ergiebt direct den Procentgehalt der angewandten Substanz an Weinsteinsäurehydrat.

P. Ferrari (3) machte zu dem Aufsatze von C. Amthor (4) über die Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 97 (Auss.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 270; Chem. News 47, 254 (Ausz.). — (3) Landw. Vers.-Stat. 29, 353. — (4) JB. f. 1882, 1330.

schen Methode zur Bestimmung des *Weinsteins* und der *Weinsäure* die Bemerkung, dafs saures schwefels. Kali durch Aetheralkohol nicht als saures, sondern als neutrales Salz niedergeschlagen werde, während die andere Hälfte der Schwefelsäure in der Flüssigkeit bleibt. In den natürlichen Weinen sind saure, nicht neutrale schwefels. Salze vorhanden.

Die Löslichkeit des *Weinsteins* in *Wasser* wurde von C. v. Babo und C. Portele (1) für verschiedene Temperaturen von 0° bis 100° ermittelt.

Nach R. Otto (2) wird der Nachweis von *Kalk* in der *Citronensäure* mittelst Oxalsäure durch die Gegenwart von Ammonsalzen beeinträchtigt, während letztere die Erkennung von Kalk in der *Weinsäure* etwas befördern. Der Nachweis von *Schwefelsäure* in der Citronensäure und Weinsäure ist ein viel schärferer, wenn die saure Lösung direct mit Baryumnitratlösung geprüft wird, als wenn dieselbe zuvor annähernd mit Ammoniak neutralisirt wird.

Zur Literatur über Prüfung der *Benzoësäure* (3) finden sich einige Nachträge in der Zeitschrift für analytische Chemie (4).

H. Hager (5) fand die Löslichkeit des *benzoës. Natrons* im *Weingeist* für Proben von verschiedener Herkunft gleich; 1 Thl. des trockenen Salzes löst sich in 13 Thln. 90 procentigen Weingeistes.

Sydney Young (6) hat eine scharfe Reaction auf *Gallussäure* angegeben, welche in einer rothen Färbung beim Versetzen mit Cyankaliumlösung besteht; die Rothfärbung verschwindet beim Stehen, erscheint aber wieder beim Schütteln der Flüssigkeit. Reines Tannin zeigt diese Reaction nicht.

Marquis (7) gab für die Niederschläge, welche durch *Weingerbsäure* und *Galläpfelgerbsäure* mit *Gelatine* erhalten

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 109 (Ausz.). — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 933. — (3) JB. f. 1882, 1311 (Fufsnote). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 294. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 109 (Ausz.). — (6) Chem. News **48**, 31. — (7) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 641.

werden, verschiedene Reactionen zur Unterscheidung an. Der erstere Niederschlag erhält nach Ihm auf 100 Thle. Gelatine 103,5 Thle. Weingerbsäure; löst man Tannin in Rothwein und fällt mit Gelatine, so scheidet sich zugleich der Weinfarbstoff ab; dieses ist nicht der Fall bei directer Ausfällung der Gerbsäure des Rothweins mit Gelatine.

E. Johanson (1) empfahl zur *Gerbstoffbestimmung* die Methode von A. Lehmann (2); Er fügt jedoch zu der Gelatinelösung aufser Salmiak noch etwas Chromsulfat- oder Chromalaunlösung, wodurch eine vollständigere Fällung des Gerbstoffs, welche sich leicht filtriren läfst, erreicht werden soll.

E. Bofshard (3) hat Versuche angestellt über die *Ammoniakbestimmung* in *Pflanzensäften* und *Pflanzenextracten*, welche gleichzeitig *Asparagin* oder *Glutamin* enthalten. Er fand, dafs die Bestimmungen in diesem Falle sowohl nach Schlösing's Methode (4), als auch bei der Destillation mit Magnesia zu hoch ausfallen. Asparagin, namentlich aber Glutamin wird bei längerer Berührung mit Kalkmilch bereits in der Kälte unter Ammoniakabspaltung zersetzt; dasselbe findet statt bei der Destillation mit Magnesia, wobei Gegenwart von Alkaliphosphaten noch besonders ungünstig zu wirken scheint. Fällt man dagegen die Amide durch *salpeters. Quecksilberoxyd* (5), wäscht den Niederschlag sehr gut mit kaltem und dann mit heifsem Wasser aus (6), beseitigt das überschüssige Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtrates das Ammoniak durch Destillation mit Magnesia, so erhält man ziemlich richtige Resultate; dieselben fallen stets etwas zu niedrig aus, da der Niederschlag von Asparagin- resp Glutaminquecksilber etwas Ammoniak (als schwerlösliches Dop-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 577. — (2) JB. f. 1881, 1206. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 329; E. Schulze referirte ebenfalls über diese Arbeit und besprach dieselbe in den Landw. Vers.-Stat. **29**, 399, 407. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1308. — (5) Vgl. E. Schulze, diesen JB. S. 1610. — (6) Ist ein Einengen der Flüssigkeit erforderlich, so verwendet man dazu nur die Waschwasser, nachdem man dieselben zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und annähernd neutralisirt hat.

pelsalz von Ammonium und Quecksilber?) einschliefst, welches sich nicht ganz vollständig auswaschen läfst. Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn man die Extracte mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuert, sodann *Phosphorwolframsäure* im Ueberschufs hinzufügt (1), nach ein bis zwei Stunden filtrirt und den Niederschlag mit Wasser auswäscht, welchem etwas Salz- oder Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure zugesetzt sind. Der durch Phosphorwolframsäure entstehende (ammoniakhaltige) Niederschlag pflegt sich theilweise sehr fest an die Glaswandungen festzusetzen; man wäscht diesen Rest mit der obigen Waschflüssigkeit im Glase aus, löst ihn dann mit heifsem Wasser ab und spült den ganzen Niederschlag mit dem Filter in einen Destillationskolben; hierauf fügt man Magnesia hinzu und destillirt. Das Destillat wird in titrirter Schwefelsäure (etwa halbnormal) aufgefangen und mit Barytlauge zurücktitrirt. Der Ammoniakgehalt des mit Phosphorwolframsäure erhaltenen Niederschlags läfst sich auch nach Schlösing's Methode bestimmen, wenn man denselben zuvor mit Kalkmilch mischt. — Bei Gegenwart von flüchtigen Alkaloïden, Methylamin, Trimethylamin u. s. w. ist eine Ammoniakbestimmung nach der beschriebenen Methode nicht möglich.

E. Schulze und E. Bossard (2) fanden im Anschlufs an Schulze's (3) frühere Versuche über die Ermittelung des aus Amiden abspaltbaren *Ammoniaks* in *Pflanzenextracten* (4), dafs die azotometrische Methode bei Anwesenheit von *Glutamin* nicht anwendbar ist, da *Glutaminsäure* durch bromirte Natronlauge stark angegriffen wird, während das von Ihnen isolirte Glutamin bei kurzem Durchschütteln mit derselben keine mefsbare Stickstoffmenge abgiebt, so dafs der Fehler sich hier nicht wie bei Asparagin compensirt. Man mufs daher den Glutamingehalt bestimmen, indem man die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kocht und das entstandene Am-

(1) Vgl. E. Schulze, JB. f. 1882, 1308. — (2) Landw. Vers.-Stat. 29, 403. — (3) JB. f. 1882, 1308. — (4) Nach Sachsse, JB. f. 1872, 923; vgl. auch Morgen, JB. f. 1881, 1234.

moniak nach Schlösing (1) oder durch Destillation mit Magnesia ermittelt; es werden hierbei etwas zu niedrige Resultate erhalten. *Leucin*, *Tyrosin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure* sowie die in den Lupinenkeimlingen vorkommende *Phenylamidopropionsäure* liefern beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ebensowenig Ammoniak, wie dies die Körper der *Xanthingruppe* thun. *Allantoïn* spaltet allerdings schon beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure etwas Ammoniak ab, doch ist die Verbreitung desselben im Pflanzenreich nur eine geringe.

E. Schulze (2) machte Mittheilungen über den Nachweis von *Asparagin* und *Glutamin* (3) in *Pflanzensäften* und *Pflanzenextracten*. Während das Asparagin, wenn es in gröfserer Menge vorhanden ist, in der Regel leicht durch Krystallisation gewonnen werden kann, empfiehlt sich für das Glutamin und ebenso für geringere Mengen Asparagin die Abscheidung mittelst *salpeters. Quecksilberoxyds* (4). Man fällt die zu prüfenden Extracte zunächst mit Bleiessig, filtrirt und fügt zu dem Filtrate eine nicht zu saure Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelquecksilber ablaufende Flüssigkeit giebt bei Anwesenheit von Asparagin, Glutamin oder *Allantoïn* (5), welches ebenfalls durch salpeters. Quecksilber gefällt wird, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniakentwickelung; durch die beiden ersteren Amide wird Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe gelöst. Durch Neutralisiren mit Ammoniak und Eindampfen der bei Zerlegung des Quecksilberniederschlages erhaltenen Flüssigkeit läfst sich Asparagin in Krystallen erhalten, schwieriger das Glutamin. Man verwandelt das letztere daher durch Kochen mit Salzsäure in *Glutaminsäure*, welche als *glutamins. Blei* mit Hülfe von Alkohol abgeschieden wird. Die Verbindung der Glutaminsäure mit Salz-

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1308. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 325. — (3) Vgl. E. Schulze und Urich, JB. f. 1877, 945; Schulze und Barbieri, JB. f. 1877, 712 und 928. — (4) JB. f. 1882, 1309. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1308.

ist schwer löslich in conc. Salzsäure und krystallisirt schön; t man eine Glutaminsäurelösung mit Kupferoxydhydrat und et sie dann ein, so scheidet sich schon in der Wärme das *nins. Kupfer* als schweres blaues Krystallpulver aus, end *asparagins. Kupfer* in feinen hellblauen Nadeln kry- irt.

I. Hager (1) theilte *Reactionen* des *Chinolins* mit, welche weins. Chinolin (2) angestellt wurden. Im Wesentlichen ien Seine Beobachtungen mit denjenigen von J. Donath (3) in. In der verhältnifsmäfsig grofsen Beständigkeit des olins gegen wässerige Chamäleonlösung fand Er eine Unter- dung von *Cinchonin*salzen.

Zur Prüfung auf *Alkaloïde* setze man nach C. L. Bloxam (4) er salzsauren Lösung Bromwasser; eine violette Färbung *Brucin* an, ein gelber Niederschlag mit Wahrscheinlich- *Strychnin* oder *Narcotin*; Strychnin giebt beim Kochen und rem Zusatz von Bromwasser eine violette Farbe, *Narcotin Chinin* geben eine rosenrothe Farbe; man kühle nach dem en mit überschüssigem Bromwasser wieder ab und theile ösung in zwei Theile : a) wird mit Ammoniak überschichtet; *in* zeigt eine grüne Farbe, *Cinchonin* und Narcotin fallen eifses Präcipitat aus; b) wird mit etwas Zink gekocht und dem Erkalten mit Ammoniak überschichtet : *Morphin* giebt dann durch eine blafsrothe Färbung zu erkennen. — Nach ackson (5) tritt die *violette Farbenreaction* des *Brucins* Bromwasser sicherer und schneller ein, wenn man vor Zu- des letzteren die Lösung mit einigen Tropfen conc. Salz- oder Schwefelsäure kocht.

R. Palm (6) berichtete über einige *Reagentien* auf *Pflanzen- oïde*. *Natriumsulfantimoniat* (Schlippe'sches Salz) fällt

) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 266 (Ausz.). — (2) Von Hofmann und etensack in *Ludwigshafen* bezogen. — (3) Vgl. die im JB. f. 1881, rwähnte Arbeit. — (4) Chem. News **47**, 215. — (5) Chem. News 11 (Corresp.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 224; Chem. News 55.

Chinin, Cinchonin, Chinidin, Morphium, Codeïn, Narcotin, Strychnin, Brucin, Atropin, Bebeerin (1). Die Niederschläge erscheinen in sehr verdünnten, möglichst neutralen Lösungen anfänglich farblos, an der Luft allmählich gelb werdend, in concentrirteren erscheinen sie jedoch sofort gelb bis rothbraun oder als harzartige Klumpen. Gelindes Erwärmen und Zusatz von starkem Alkohol begünstigen die Ausscheidungen, ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst den Niederschlag bei den meisten Alkaloïden wieder auf. Besonders empfindlich ist die Reaction auf *Strychnin*, welches vollständig als goldgelber Niederschlag von Antimon-Strychninsulfid gefällt und durch überschüssiges Fällungsmittel nicht wieder gelöst wird. — Eine warm bereitete Lösung von *Bleichlorid* in Wasser oder Kochsalzlösung fällt die meisten Pflanzenalkaloïde farblos und fein krystallinisch; die letzteren dürfen hierbei natürlich nicht als Sulfate zur Anwendung kommen. — Das Chlorid von *Bebeerin* (das Alkaloïd von *Nectranda Rodia*) (1) wird bereits durch concentrirte Kochsalzlösung vollständig gefällt.

K. F. Mandelin (2) berichtete über *Farbenreactionen*, welche *Vanadinschwefelsäure*, eine Lösung von Ammoniumvanadat in conc. Schwefelsäure, bei vielen *Alkaloïden* hervorruft. Das Verhalten von 28 Alkaloïden gegen dieses Reagens wurde von Ihm geprüft und mit dem Verhalten gegen reine Schwefelsäure und gegen Fröhde's Reagens (3) verglichen. Die bemerkenswertheren und von Ihm ausführlich besprochenen Reactionen seien hier im Auszuge wiedergegeben.

(1) *Buxin* : Flückiger, JB. f. 1869, 789; f. 1870, 820. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 22, 845, 861, 877. — (3) Eine Lösung von Natriummolybdat in concentrirter Schwefelsäure 1 : 100, vgl. JB. f. 1868, 897; f. 1878, 1069.

Lösung des Vanadates in Schwefelsäuremonohydrat 1 : 200	hellpurpurn, dann gelbroth und beim Stehen vom Rande aus allmählich purpurroth	anfangs blauviolett, dann violett, rothviolett und später rothbraun	Uhrglases gleichzeitig violett, grün und blau, dann dunkelviolett, später intensiv-blau	purpurn bis rothviolett	vorübergehend carminroth
Lösung des Vanadates in Schwefelsäuredihydrat 1 : 200	farblos	violett, später braunroth bis kirschroth	prachtvoll grün	purpurn bis rothviolett, später grün	carminroth, später gelbroth

	Narcotin	Quebrachin	Solanin (2)	Solanidin	Strychnin
Lösung des Vanadates in Schwefelsäuremonohydrat 1 : 200	zinnoberroth, dann rothbraun, später carminroth	blauviolett, später braun	orange, dann braun, später vom Rande aus kirschroth, schliefslich violett	ähnlich wie Solanin	vorübergehend violettblau, dann violett bis zinnoberroth, durch Wasser oder Kalilauge rosa
Lösung des Vanadates in Schwefelsäuredihydrat 1 : 200	zinnoberroth	blauviolett, später braun, weniger intensiv	orange, dann carminroth, später kirschroth bis violett	ähnlich wie Solanin	prachtvoll violett, dann rothviolett und orange

(1) Für Gelsemin wird Vanadinschwefelsäure als empfindlichstes und bestes Reagens besonders empfohlen. — (2) Vgl. JB. f. 1873, 962; f. 1878, 1082; f. 1882, 1325; die Lösung des Vanadates in Schwefelsäuretrihydrat 1 : 1000 läfst noch 0,01 mg Solanin erkennen und wird als sicherstes Reagens empfohlen.

Am ausführlichsten wurde von Ihm die Reaction des *Strychnins* mit Vanadat studirt. Er konnte mittelst derselben 0,001 mg Strychnin noch sehr deutlich wahrnehmen; die gleichzeitige Anwesenheit von solchen Alkaloïden, welche zugleich mit Strychnin durch Benzol aus ammoniakalischer Lösung isolirt werden können, sowie die Gegenwart von Morphium ist nur von geringem Einfluſs auf die Intensität der Reaction. Er kam zu dem Schlusse, daſs die Vanadinschwefelsäure in jeder Hinsicht die besten, bis jetzt bekannten chemischen Reagentien des Strychnins (1) übertreffe.

Zur Prüfung von *Chininum hydrobromatum* auf fremde Chinaalkaloïde werden nach W. Grüning (2) 0,5 g unter öfterem Umschütteln 15 Minuten lang mit 10 ccm destillirtem Wasser bei 15° behandelt und nach dem Abfiltriren 5 ccm des Filtrates mit Wasser zu 50 ccm verdünnt. Es müssen 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. eine vollständig klare Flüssigkeit geben. Eine Prüfung auf Beimengung von Hydrochlorat suchte Er auf die Unlöslickeit von Chlorbaryum in Alkohol zu begründen.

Nach Thomas und Guignard (3) werden geringwerthige gelbe *Chinarinden* zur Erzielung des Aussehens guter rother Rinden zuweilen in verdünntem Ammoniak eingeweicht. Der Extract einer in dieser Weise künstlich gefärbten Rinde wird durch einen Ueberschuſs von Ammoniak stark roth gefärbt, während eine gute rothe Rinde bei derselben Behandlung nur schwache Röthung zeigt. Ferner giebt der Auszug der ächten Rinde mit Neſsler's Reagens einen weiſsen Niederschlag, derjenige der gefälschten einen braunrothen.

Für die Abscheidung kleiner Mengen von *Morphin* bei gerichtlichen Untersuchungen gab E. Scheibe (4) folgenden Weg an : Die mit angesäuertem Wasser erhaltenen Extracte werden

(1) Otto (Ann. Chem. Pharm. **60**, 273) empfahl Schwefelsäure und Dichromat, Sonnenschein (JB. f. 1870, 1032) Ceroxyduloxyd, Wenzell (JB. f. 1871, 964) Kaliumpermanganat. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 409. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 109. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 49; Chem. News **47**, 217 (Ausz.).

zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann mit dem 4- bis 5 fachen Volumen Alkohol von 95 Proc. ausgezogen und filtrirt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand wiederum filtrirt und mit Amylalkohol zur Entfernung färbender Materien behandelt. Alsdann wird die saure Flüssigkeit auf 50 bis 60° erwärmt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Morphin mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Extracte werden zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit angesäuertem Wasser aufgenommen, filtrirt, abermals alkalisch gemacht und mit einer Mischung aus 10 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol zu wiederholten Malen extrahirt. Beim Verdunsten der ätherisch-alkoholischen Auszüge hinterbleibt das Morphin rein.

H. Warnecke (1) stellte fest, dafs *Morphin* durch *Pepsin* und Salzsäure, sowie durch *Pankreatin* in schwach alkalischer Lösung nicht wesentlich zersetzt wird. Auch innerhalb faulender thierischer Theile widersteht das Morphin lange Zeit der Zersetzung. Ueber die *Isolirung* des Morphins aus dem *Harne* durch Ausschütteln des eingeengten und zuvor mit Spiritus gefällten Harnes mit Amylalkohol wurden von Ihm genaue Angaben gemacht.

Wyndham R. Dunstan und F. W. Short (2) fanden eine Methode zur Trennung von *Strychnin* und *Brucin* in dem verschiedenen Verhalten dieser Alkaloïde gegen Ferrocyankalium. Strychnin wird aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung vollständig durch Ferrocyankaliumlösung gefällt, sowohl für sich als in Gegenwart von Brucin; letzteres wird unter denselben Bedingungen aus reinen und nicht zu concentrirten Lösungen nicht gefällt, bei Gegenwart von Strychnin jedoch mehr oder weniger niedergeschlagen, sobald der Gehalt der Lösung mehr als 0,06 Proc. Brucin beträgt. Es resultirte hieraus folgende Trennungsmethode : 0,2 g der Alkaloïdmischung werden in ungefähr 10 ccm einer 5 procentigen (Volumen) Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird zu etwa 175 ccm mit Wasser

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 634 (Ausz.). — (2) Pharm. J. Trans. [3] 14, 290.

verdünnt und dann mit einer 5procentigen Ferrocyankaliumlösung auf 200 ccm aufgefüllt. Nach 3 bis 6 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser, welches ungefähr 0,25 Proc. Schwefelsäure enthält, ausgewaschen; der Rückstand wird mit Ammoniaklösung zersetzt, das Alkaloïd durch Chloroform extrahirt und das Strychnin nach vorsichtigem (1) Verdampfen des Chloroforms gewogen. Das Brucin wird entweder nur aus der Differenz bestimmt, oder aus dem sauren Filtrat und Waschwasser nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak ebenfalls durch Chloroform extrahirt. zahlreichen nach dieser Methode ausgeführten Belega en zeigen befriedigende Resultate. Zur Entdeckung vo chnin in Gegenwart grofser Mengen Brucin ist die Pr mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat (2) unbrauchbar.

R. Palm (3) machte ge Mittheilung über die *Fällung* des *Pikrotoxins* aus s lösungen durch *basisch-essigs. Bleioxyd* und die Möglichk auf eine Bestimmungsmethode zu begründen.

B. Haas (4) hat die *Zuckerbestimmungen* nach der Fehling'schen, Sachsse'schen (5) und polarimetrischen Methode mit einander verglichen. Er fand — ebenso wie Neubauer (6) — dafs die polarimetrische Bestimmung des Zuckers im gewöhnlichen *Traubenzucker* unbrauchbar ist, da nach ihr stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden. Aber auch die Sachssesche Methode zeigt gegen die Fehling'sche oft bedeutende Differenzen, welche wahrscheinlich darin ihren Grund finden, dafs einer jener Körper, welche nach Neubauer als Zwischen-

(1) Eine Lösung von reinem Strychnin in Chloroform pflegt beim Eindampfen auf dem Wasserbade heftig zu spritzen, sobald Krystallisation eintritt; man nimmt in diesem Falle vom Wasserbade herunter, überläfst der freiwilligen Verdunstung und trocknet dann in bedeckter Schale auf dem Wasserbad. — (2) Vgl. de Vrij und v. Burg, JB. f. 1857, 602; auch Sonnenschein, JB. f. 1870, 1032. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 274 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 215. — (5) Reduction alkalischer Quecksilberjodidlösung; siehe JB. f. 1876, 1033. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1035; f. 1875, 988.

producte bei der Verarbeitung des Stärkemehls auf Traubenzucker entstehen, die Sachsse'sche Lösung ebenfalls reducirt, während die Fehling'sche durch denselben nicht angegriffen wird. Da Sachsse's Lösung auch durch Alkohol oder Glycerin in der Wärme reducirt wird, so ist bei Bestimmung des *Zuckers* im *Weine* ebenfalls die Fehling'sche Lösung unbedingt vorzuziehen.

Zur Bestimmung des Endpunktes der *Titrirung* mit Fehling'scher Lösung filtrirt J. Moritz (1) — namentlich bei *Zucker*bestimmungen in solchen *Weinen*, welche mifsfarbige Niederschläge bilden — einige Tropfen der Flüssigkeit durch ein kleines Filter auf eine weifse Porcellanplatte und prüft mit Essigsäure und Ferrocyankalium auf Kupfer (2).

A. J. King (3) machte darauf aufmerksam, dafs bei der *Zuckerbestimmung* nach Clerget's Methode (4) die Temperatur der Lösung bei der Ablesung vor und nach der Inversion die nämliche sein müsse, was für invertzuckerreiche Syrupe besonders zu beachten ist.

Das *Zuckerbestimmungsverfahren* von Allihn (5) wurde in der Zeitschr. für analytische Chemie ausführlich besprochen (6).

H. Reichhardt und C. Bittmann (7) verwendeten zur quantitativen Bestimmung des *Rohrzuckers* in Lösungen, welche noch andere optisch-active Substanzen enthalten, mit Erfolg die Inversionsmethode (8). Die Entfärbung der Lösung nach dem Invertiren darf nicht durch Bleiessig, sondern mufs durch Thierkohle bewerkstelligt werden.

Zur Bestimmung des bei *Zuckeranalysen* reducirten *Kupfer-*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 43. — (2) J. Moritz dürfte schwerlich der erste sein, welcher auf diese Weise überschüssige Kupferlösung bei Titrirungen nachweist. *(E. E.)*. — (3) Chem. News **48**, 229. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1210; f. 1882, 1323. — (5) JB. f. 1879, 1069; f. 1880, 1015; f. 1882, 1323. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 448. — (7) Rep. anal. Chem. 1883, 29 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1883, 583 (Ausz.). — (8) Vgl. Clerget, JB. f. 1849, 126; P. Casamajor, JB. f. 1881, 1210; zu anderen Resultaten gelangte J. H. Tucker, JB. f. 1882, 1323.

oxyduls schlug D. Sidersky (1) vor, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag unter Zusatz von chlors. Kali mit einer abgemessenen Menge von Normalsalzsäure zu erhitzen und so zu Kupferchlorid zu lösen. Die überschüssige freie Salzsäure soll dann mit Normalalkali zurücktitrirt und hieraus das Kupferoxydul berechnet werden.

P. Lagrange (2) fand, dafs zur Bestimmung von *Glucose* im *Rohrzucker* die Zuckerlösung nicht, wie es üblich ist, mit Bleisubacetat geklärt werden dürfe, da ein Theil der Glucose in den Bleiniederschlag mit hineingehe.

Die Bestimmung von *Glucose* im *Rohrzucker* ist nach A. Vivien (3) schwierig, wenn der Zucker weniger als 0,1 Proc. davon enthält. Er schlug für solche Fälle ein colorimetrisches Verfahren vor, welches auf theilweiser Entfärbung von überschüssig zugesetzter Kupferlösung beim Kochen beruht. — Nach K. Zulkowsky (4) eignet sich die *optische Prüfung* eines Gemisches von Rohrzucker und *Invertzucker* nur für solche Fälle, wo der Invertzuckergehalt bedeutender ist. Die von Reichhardt und Bittmann (5) empfohlene Clerget'sche Formel $R = \frac{100(D - D^1)}{144 - 0,5\,t}$ (6) ist nicht anwendbar, wenn die zu untersuchende Probe gröfsere Mengen Invertzucker enthält, da die Temperatur dann ebenso gut vor als nach der Inversion berücksichtigt werden mufs. Er berechnete die Invertzuckermengen, welche 1^0 der Saccharimeter von Soleil, von Ventzke und von Wild für die Temperaturen von 15 bis 22^0 anzeigt. Für die Bestimmung des Invertzuckers mittelst Fehling'scher Lösung wurde von Ihm ebenfalls eine Tabelle veröffentlicht.

G. St. Johnson (7) gab an, dafs eine ammoniakalische

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 453 (Ausz.). — (2) Compt. rend. **97**, 857. — (3) Dingl. pol. **250**, 133 (Ausz.). — (4) Daselbst, sowie Zeitschr. anal. Chem. 1883, 586 (Ausz.) und Chem. Centr. 1883, 728 (Ausz.). — (5) Siehe diesen JB. S. 1617. — (6) In dieser Formel bezeichnet D die Gesammtdrehung bei der anfänglichen Polarisation, D' die Gesammtdrehung nach der Inversion, R die durch den Rohrzucker veranlafste Drehung, t die Temperatur bei der letzten Polarisation. — (7) Chem. News **47**, 57 (Corresp.).

Kupferlösung, welche zur Bestimmung von *Traubenzucker* nach Pavy's Methode (1) gedient hat, durch viertelstündiges Durchleiten von Luft vollständig oxydirt und zu einer zweiten Bestimmung brauchbar gemacht werden könne.

P. Casamajor (2) hat Seine Angabe (3), dafs sich *Stärkezucker* im raffinirten *Rohrzucker* dadurch quantitativ bestimmen lasse, dafs man eine Probe mit kalt gesättigter Lösung von Stärkezucker in Methylalkohol behandle, zurückgezogen. Die Stärkezuckerlösung erlangt durch Aufnahme von Rohrzucker die Fähigkeit, weitere Mengen von Stärkezucker zu lösen, so dafs der Rückstand viel kleiner ist, als dem wirklich vorhandenen Stärkezuckergehalt entspricht. Sicher erkennen läfst sich die Beimengung von Stärkezucker durch ein optisches Saccharometer an der Birotation : die Ablenkung einer frisch bereiteten Lösung nimmt beim Stehen ab. — Ein sehr einfaches Mittel, eine Verfälschung mit Stärkezucker zu erkennen, gewährt das Durchnässen mit wenig Wasser in der Kälte und Erwärmen des Gefäfses in heifsem Wasser : verfälschter Zucker fällt dann zu einer zähen Paste zusammen, welche auch beim Erkalten syrupartig bleibt.

E. Meifsl (4) bestätigte neuerdings die Angaben Soxhlet's, dafs Dessen *Titrirmethode* des *Invertzuckers* (5) auch bei *Gegenwart von Rohrzucker* anwendbar bleibe. Bei Bestimmung des Invertzuckers nach Märker (6) mufs dagegen der Einflufs des Rohrzuckers berücksichtigt werden. Für verschiedene Verhältnisse beider Zuckerarten stellte Er fest, welche Mengen Invertzucker den gewogenen Kupfermengen entsprechen. — Auf Grund dieser Versuche berechnete K. Zulkowsky (7) ausführliche *Tabellen* zur Ermittelung des *Invertzuckers*.

F. Urech (8) setzte Seine Untersuchungen (9) über die *Reduction* Fehling'scher Lösung durch *Invertzucker* fort.

(1) JB. f. 1879, 1067. — (2) Chem. News 47, 252; Chem. Centr. 1883, 653. — (3) JB. f. 1881, 1212. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 590 (Ausz.). — (5) JB. f. 1880, 1011. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1075. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 591 (Ausz.). — (8) Ber. 1883, 2825. — (9) Vgl. JB. f. 1882, 1120.

Nach A. Vogel (1) soll sich *Rübenzucker* von *Kolonialzucker* am sichersten dadurch unterscheiden lassen, daſs der erstere gewöhnlich geringe Mengen Ammoniak und Salpetersäure enthält.

P. Degener (2) bestimmte den *Zuckergehalt* der *Rüben* durch Digestion des Rübenbreies mit 90procentigem Alkohol, Klären der Lösung mittelst Bleiessig und Polarisiren. Für das Rübenmark ist eine Correction anzubringen. Eine ganz ähnliche Methode wurde von E. v. Lippmann (3) beschrieben.

A. Rindell (4) fand auf optischem Wege, daſs sich bei Behandlung von *Milchzucker* mit verdünnten Säuren Lactose und Dextrose in gleicher Menge bilden.

Ein Referat des Repertoriums der analytischen Chemie (5) hat die Prüfung von *Preſshefe* in folgender Weise befürwortet: 5 g der Hefe werden mit 400 ccm einer 10procentigen *Glucoselösung* in eine Kochflasche gebracht, welche mit einem unter Schwefelsäure mündenden Glasrohr verbunden wird. Man läſst die Flasche 24 Stunden lang in einem 30° warmen Wasserbade stehen, saugt Luft durch den Apparat und findet die Kohlensäure durch die Gewichtsdifferenz. Das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure soll zwischen 8,0 und 12,0 g liegen.

Zur Bestimmung der *Stärke* in *Nahrungsmitteln* fand C. Faulenbach (6) die von Märker (7) veröffentlichte Methode des Erhitzens mit Wasser unter Druck auf etwa 140° umständlich und in vielen Fällen unbrauchbar, da die Stärke sich beim Filtriren leicht wieder ausscheidet. Dagegen gab Ihm die Methode, welche auf der Wirkung der Diastase beruht (8), gute Resultate. Es genügen bereits sehr geringe Mengen von Diastase, um gröſsere Quantitäten Stärke in die lösliche Form überzu-

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 347 (Ausz.). — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 29 (Ausz.). — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 154 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 116 (Ausz.). — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 74 (Ausz.). — (6) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 510. — (7) Landw. Vers.-Stat. 26, 111 vgl. JB. f. 1880, 1352 und Soxhlet, JB. f. 1881, 986. — (8) Vgl. O'Sullivan, JB. f. 1876, 888; Märker, JB. f. 1877, 900; f. 1085; Medicus und Schwab, JB. f. 1879, 1082.

führen, so daſs der in der Diastaselösung enthaltene Zucker kaum in Betracht kommt. Verwendet man zur Analyse 15 Tropfen der Diastaselösung (1), eine Menge, welche zur Ueberführung von 3 g Stärke hinreicht, so hat man 1 mg Zucker in Abzug zu bringen. Zur Umwandlung der gelösten Stärke in Traubenzucker erwärmt man mit 25 ccm conc. Salzsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade, neutralisirt dann sorgfältig mit Natronlauge und titrirt mit Fehling'scher Lösung in der Weise, daſs gleiche Volumina mit verschiedenen Mengen Fehling'scher Lösung in einem siedenden Wasserbade erwärmt, klar filtrirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff auf Kupferüberschuſs geprüft werden. Der Gehalt der Zuckerlösung soll zwischen 0,1 und 0,2 Proc. liegen; 100 ccm der Fehling'schen Lösung entsprechen dann 0,509 g Traubenzucker. Zur Bestimmung *löslicher Kohlehydrate* neben *Stärke* werden 10 g mit Wasser ausgezogen, mit 25 ccm gesättigter Alaunlösung und eben so viel aufgeschlemmtem Kupferoxydhydrat (2) versetzt, filtrirt und wie oben titrirt.

H. Bungener und L. Fries (3) schlugen vor, zur Bestimmung des *Stärkegehaltes* der *Gerste* die Stärke nicht mit überhitztem Wasser, sondern mit 1 procentiger Salicylsäurelösung auszuziehen. Nach Ihnen soll man 4 bis 5 g fein gemahlene Gerste mit 150 ccm Wasser, welches 1 Proc. Salzsäure enthält, $^3/_4$ Stunden lang kochen. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, die zurückbleibende Trebermasse mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen und die Stärke im Filtrate in gewöhnlicher Weise verzuckert und sowie Soxhlet (4) bestimmt. Die Resultate stimmen mit einander sehr gut überein, sind aber durchschnittlich um 1 bis 2 Proc. höher als diejenigen, die man erhält, wenn die Stärke durch Wasser bei 135° zur Auflösung gebracht wird.

(1) Dargestellt durch Mischen von $3^1/_2$ kg frischem Grünmalz mit 2 Liter Wasser und 4 Liter Glycerin; nach acht Tagen wird abgepreſst und filtrirt. — (2) Vgl. Faſsbender, JB. f. 1880, 1217. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 78 (Ausz.). — (4) JB. f. 1880, 1011.

F. Allihn (1) fand, dafs *Salzsäure* besser *verzuckernd* auf *Stärke* wirke als Schwefelsäure. Zur Darstellung reinen Traubenzuckers für Laboratoriumszwecke empfahl Er daher anderthalbstündige Erhitzung von 12 g Stärke mit 100 ccm 2 procentiger Salzsäure, Neutralisiren mit Alkali und Umkrystallisiren der eingedampften Masse aus Methylalkohol.

Zur *Stärkebestimmung* in *Körnerfrüchten* empfahl G. Francke (2), die Körnerfrüchte direct mit Wasser, eventuell unter geringem Zusatz von Milchsäure aufzuschliefsen.

Zur Bestimmung von [illegible] *i* im *Succus Liquiritiae* extrahirt Madsen (3) mit Wa[illegible] fällt mit Alkohol, löst den mit letzterem ausgewaschenen [illegible] :hlag in Wasser, fällt wiederum durch Kupfervitriollösung [illegible] da, befreit durch Auswaschen mit Sodalösung von Albu[illegible] und Farbstoffen und löst den Rückstand in verdünnter [illegible] re. Aus dieser Lösung wird das Arabin durch Zusatz v[illegible] ohol gefällt, auf einem Filter mit diesem gewaschen, ge[illegible] und gewogen. Durch Multiplication mit 1,21 kann d[illegible] ındene Menge Arabin auf arabisches Gummi umgerechnet werden. — C. L. Diehl (4) und E. Mylius (5) beschäftigten sich ebenfalls mit der *Analyse* von *Succus Liquiritiae*; letzterer veröffentlichte eine Tabelle zur Bestimmung des Extractgehaltes aus dem spec. Gewicht.

P. de Gasparin (6) gab folgendes vereinfachte Verfahren zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in der *Ackererde* an: 20 g der fein pulverisirten und gesiebten Erde werden mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) extrahirt und sodann mit 80 ccm Königswasser auf dem Wasserbade digerirt. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Masse wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Ammoniaklösung gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht und mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 : 40) in der Kälte extrahirt; in dem

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 379 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **247**, 380. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 134 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 622 (Ausz.). — (5) Daselbst 1883, 623 (Ausz.). — (6) Compt. rend. **96**, 314.

filtrirten Auszug wird in gewöhnlicher Weise mit molybdäns. Ammonium die Phosphorsäure gefällt.

In einem Bericht des Hannover'schen Lebensmittel-Untersuchungsamtes wurden von J. Skalweit (1) die Grundsätze besprochen, nach denen bei der Beurtheilung von Verfälschungsfällen verfahren werden soll.

König (2) hielt einen Vortrag über die Wichtigkeit der Lebensmittelcontrole und ihre Ausführung in Deutschland und aufserdeutschen Staaten.

Lester Reed (3) machte Angaben über die Bestimmung des *Klebergehaltes* im *Mehl* auf colorimetrischem Wege, nach Behandlung des Mehles mit Salpetersäure.

Galippe (4) hat in *Getreide*, *Mehl* und *Brot* einen geringen *Kupfergehalt* constatirt (5).

H. Müller (6) hat einige Aufschlüsse über das *Süfswerden der Kartoffeln* gegeben. Nach Ihm steht dasselbe nicht im Zusammenhang mit dem Gefrieren der Kartoffeln. Der Athmungsprocefs der letzteren, durch welchen der aus dem Stärkemehl entstandene Zucker bei gewöhnlicher Temperatur verzehrt wird, verlangsamt sich bei 0 bis -2^0 so sehr, dafs eine Anhäufung des Zuckers stattfindet, wenn die Kartoffeln längere Zeit hindurch einer so niederen Temperatur ausgesetzt bleiben. Sinkt die Temperatur noch tiefer, so erfrieren die Kartoffeln, steigt sie dagegen, bevor dies eingetreten ist, so wird der Athmungsprocefs sehr lebhaft und der Zuckergehalt geht wieder zurück. Es ergiebt sich hieraus das einfache Mittel, süfs gewordene, aber noch nicht erfrorene Kartoffeln durch Aufbewahren in einem warmem Raum nach einigen Tagen wieder geniefsbar zu machen.

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 62. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 235 (Ausz.), auch im Buchhandel erschienen. — (3) Chem. News **48**, 63. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 348 (Ausz.). — (5) Vgl. zu dem Gegenstand auch Th. Stevenson, Anal. **8**, 110 (Corresp.); sowie aus der älteren Literatur, JB. f. 1876, 882; f. 1878, 1156; f. 1880, 1056. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 155 (Ausz.). (Der Sache nach gehört diese Untersuchung in „Pflanzenchemie". *F.*)

J. Nefsler und M. Barth (1) haben eine Abhandlung über *Untersuchung von Branntweinen* (2) veröffentlicht. Aus der von Ihnen geschilderten Bereitung von Fruchtbranntweinen ergiebt sich, dafs bei der Analyse derselben besonders Rücksicht zu nehmen ist auf den *Weingeist-, Säure-, Kalk-, Kupfer-* und *Blausäuregehalt*. Die Bestimmung des Weingeistes geschieht durch Ermittelung des spec. Gewichtes, diejenige der freien Säure (Essigsäure) durch Titrirung mit einer etwa $^1/_{30}$ normalen alkoholischen Kalilauge, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Der Kalk, [illegible] durch Zusatz von Wasser, in kleinen Mengen aber auch [illegible]eberspritzen kleiner Theilchen der Fruchtmaische bei d[illegible]lation in den Branntwein gelangt sein kann, wird na[illegible]treibung des Alkohols durch Ausfällung mit oxals. Amm[illegible]stimmt. Der Kupfergehalt — eine Folge der Anwendu[illegible]erner Kühlschlangen, welche durch die Essigsäure ang[illegible]erden — läfst sich auf colorimetrischem Wege mittel[illegible] verdünnter Ferrocyankaliumlösung ermitteln; die letz[illegible]zeugt noch in 10 ccm einer Flüssigkeit, welche 2 mg [illegible]pfer im Liter enthält, eine schwach röthliche Färbung. Geringere Mengen Kupfer sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen *Guajakharzlösung* bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure (3) noch bis zu weniger als 0,5 mg im Liter nachweisbar. Für die quantitative Bestimmung der *Blausäure* läfst sich ebenfalls die Reaction mit Guajakharzlösung und Kupfersalz (4) benutzen. Zu diesem Zweck setzt man zu 10 ccm Kirschwasser 3 Tropfen einer 0,5 procentigen Kupferlösung und 1,5 ccm frisch bereitete Guajakholztinctur; die Flüssigkeiten werden schnell gemischt, die Intensität der Bläuung wird mit derjenigen einer frisch aus titrirtem (5) Kirschlorbeerwasser bereiteten Versuchsskala verglichen. Einige qualitative Prüfungsmethoden auf *Fuselöl* und *riechende Stoffe*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 33. — (2) Vgl. J. Nefsler, JB. f. 1881, 1220. — (3) Schönbein, JB. f. 1868, 865; f. 1869, 897; E. Schaer, JB. f. 1870, 1022. — (4) Vgl. J. Nefsler, JB. f. 1881, 1220. — (5) Mittelst Silberlösung nach Liebig.

inden sich ebenfalls in der Abhandlung angegeben; dieselben bezwecken die Concentrirung der riechenden Stoffe unter Entfernung des Weingeistes, um jene für den Geruchssinn leichter wahrnehmbar zu machen. Die Reaction von Jorissen (1) wurde von Denselben nochmals (2) geprüft und für den Nachweis von Fuselöl unbrauchbar gefunden. Einige gute *Fruchtwasser* wurden nach Marquardt (3) auf Amylalkohol untersucht; in der oxydirten Flüssigkeit konnte keine Valeriansäure nachgewiesen werden. — Eine stattliche Anzahl von Analysen guter Fruchtwasser ergab für die oben aufgeführten Bestandtheile folgende Minimal- und Maximalwerthe : *Weingeist* 47 bis 57 Volumproc., *freie Säure* 0,3 bis 1,1 Proc., *Blausäure* 3 bis 17 mg im Liter, Kalk von Spuren bis zu 10 mg und Kupfer 0 bis 9 mg im Liter.

J. Nefsler und M. Barth (4) haben weitere Beiträge zur *Weinanalyse* geliefert (5). Die Bestimmung der *freien Weinsäure* nach der Berthelot-Fleurieu'schen Methode (6) liefert zu niedrige Resultate (7). Empfehlenswerther ist es, wenn man zur Bestimmung zweimal 20 ccm Wein verwendet, zu der einen Probe vier Tropfen einer etwa 20 procentigen Lösung von mit Essigsäure angesäuertem essigs. Kali zufügt, darauf beide Proben mit je 100 ccm Aetheralkohol durchschüttelt, den abgeschiedenen Niederschlag nach 18 Stunden abfiltrirt, in nicht zu viel Wasser löst und mit $^1/_{20}$-Normalalkali titrirt. Eine *directe* Bestimmung der freien Weinsäure läfst sich in der Weise ausführen, dafs man 50 ccm Wein zur dünnen Syrupconsistenz eindampft, den Rückstand mit etwa 70 ccm 96 grädigem Weingeist durchschüttelt, nach vier Stunden filtrirt, dem Filtrate nach Concentration auf dem Wasserbade 0,5 ccm angesäuerter 20 procentiger Lösung von essigs. Kali zusetzt und den neu gebildeten Weinstein wie oben bestimmt. Bei stark gegypsten

(1) JB. f. 1880, 1206. — (2) Vgl. Förster, JB. f. 1882, 652. — (3) JB. f. 1882, 1309. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 159. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1327. — (6) JB. f. 1863, 710. — (7) Vgl. C. Amthor, JB. f. 1882, 1330.

Weinen läfst sich ein Zusatz freier Weinsäure als solche nicht nachweisen, da sie mit dem im Weine vorhandenen Kali als Weinstein ausfällt. — Zur Bestimmung des *Zuckers* im Weine wird der Gerbstoff durch Bleiessig ausgefällt, das überschüssige Blei durch kohlens. Natron entfernt und der so behandelte Wein mit Fehling'scher Lösung geprüft. — Zur Prüfung auf *Gummi* oder *Dextrin* werden 100 ccm Wein zum Syrup eingedampft, dann unter gutem Umrühren mit 90 grädigem Weingeist versetzt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt und nach zwei Stunden filtrirt; der so erhaltene Niederschlag beträgt bei Naturweinen nicht mehr als 0,3 bis 0,4 Proc. Bei Gegenwart von Gummi arabicum oder Dextrin ist derselbe beträchtlicher und diese Kohlenhydrate lassen sich dann durch vierstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einem verschlossenen Fläschchen auf 110° in Zucker überführen, welcher in alkalischer Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung zu titriren ist. Zur Unterscheidung des *Gummis* vom *Dextrin* dient sein optisches Verhalten und die Fällung des ersteren durch Bleiessig aus wässeriger Lösung. — Die Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) findet am besten durch Destillation aus einem bei 119° siedenden Chlorcalciumbade statt; zur Beschleunigung des Uebergehens des letzten Restes wird ein Kohlensäurestrom in den Destillationskolben eingeleitet. Die fixe Säure ist aus der Differenz der Gesammtsäure und der flüchtigen zu berechnen, da sich beim Erhitzen des durch Eindampfen erhaltenen Rückstandes auf dem Wasserbade ein Theil der fixen Säure zersetzt. Ein Weifswein enthält um so mehr *Gerbstoff*, je später er von den Trestern abgekeltert wurde. Die petiotisirten Weine zeichnen sich gewöhnlich durch hohen Gerbstoffgehalt aus. Um den letzteren annähernd zu schätzen, kann man zu 10 ccm Wein 1 ccm 40 procentige Lösung von essigs. Natron und dann tropfenweise eine 10 procentige Eisenchloridlösung zufügen. Ein Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von je 0,05 Proc. Gerbstoff. — Zur Bestimmung des *Glycerins* in Süfsweinen wird eine ähnliche Methode ange-

ındt, wie die von E. Borgmann (1) beschriebene, mit der odification, dafs dem Weine aufser Sand auch gelöschter Kalk ıgesetzt wird, so dafs der Zucker durch Zusatz von 96 procengem Alkohol als pulveriger Niederschlag von Zuckerkalk gellt wird.

E. Pollacci (2) veröffentlichte eine Notiz über den Nacheis freier *Schwefelsäure* im *Wein* und *Essig.*

V. Wartha (3) vertheidigte Seine Bestimmungsmethode er *schwefligen Säure* im *Wein* (4) abermals gegen L. Lieberıann (5).

S. Kiticsán (6) bestätigte die Angaben von L. Lieberann (7), dafs im *Weindestillate* nachweisbare Mengen von *mmoniak* vorhanden seien, dafs im Destillate mancher Weine *meisensäure* nachzuweisen sei und dafs der Niederschlag, welıer durch Silbernitrat in Weindestillaten hervorgerufen wird, ım Theil die Silberverbindung eines organischen Körpers ıthalte.

B. Landmann (8) beschrieb die Bestimmung von *Essigäure* im Weine durch Destillation mit Wasserdampf (9).

Ad. Claus (10) fand eine Erklärung des von Ihm (11) beachteten Vorkommens kleiner Mengen *freier Weinsäure* in nzelnen *Weinen* in der Thatsache, dafs in unreifen Weineeren die organischen Säuren zum gröfsten Theil in freiem ustande enthalten sind. Freie Weinsäure tritt aber im Weine st dann auf, nachdem die im Safte reifer Weintrauben aufser Veinstein enthaltenen anderen Kalisalze ihren Kaligehalt zur ildung von Weinstein abgegeben haben. Die zur Bestimmung er freien Weinsäure von Ihm (12) vorgeschlagene Methode moificirte Er in der Art, dafs Er den Extract im Luftbade bei

(1) JB. f. 1882, 1329. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 315. — (3) Ber. 883, 200. — (4) JB. f. 1880, 1226. — (5) JB. f. 1882, 1333. — (6) Ber. 1883, 179. — (7) JB. f. 1882, 1332. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 516. —) Vgl. E. Kissel, JB. f. 1869, 933; Weigert, JB. f. 1879, 1074; Nefser und Barth, diesen JB. S. 1626. — (10) Ber. 1883, 1019. — (11) JB. f. 879, 1141 und 1074. — (12) Daselbst.

110° trocknete und dann mit absolutem Alkohol, anstatt mit Aether extrahirte. — Bei künstlichem Zusatz von Weinsäure zu Naturweinen, welche keine freie Weinsäure enthielten, zeigte, nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf, der Destillationsrückstand eine geringere saure Reaction, als dem Säuregehalt des Weines und der zugesetzten Weinsäure weniger dem der flüchtigen Säuren entsprach; beim Eindampfen verlor der Destillationsrückstand abermals an Acidität. Wahrscheinlich bildet ein Theil der Weinsäure beim Eindampfen saure Aether mit bestimmten E[illegible]stoffen des Weines.

P. Pichard (1) lief[illegible]träge zum Studium des *Gypsens* von *Wein*. Nach Ihm [illegible] die wahre Ursache der Verringerung des Weinstei[illegible]n der Unlöslichkeit desselben bei Gegenwart von schw[illegible] Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Weinstei[illegible] ungegypstem Weine fand Er in der Ausfällung mit Chl[illegible].

Lambert (2) erkenn[illegible]ärbung eines *Rothweines* mit *Bordeauxroth* durch Ausfäl[illegible] des Farbstoffes mit basisch-essigs. Bleioxyd und Extrahiren des Niederschlages mit kochendem Alkohol. Die so erhaltene rothe Lösung wird durch Alkalien gelblich, jedoch nicht grün wie Oenolin. Beim Kochen zieht Wolle aus dem mit Bordeauxroth gefärbten Weine den Farbstoff aus.

R. Fresenius und E. Borgmann (3) haben eine Reihe von *Analysen* reiner *Naturweine* veröffentlicht und die von Ihnen gefundenen Grenz- und Mittelwerthe der einzelnen Bestandtheile mit neueren Litteraturangaben (4) verglichen.

C. Weigelt und L. Schwab (5) haben Analysen von *Elsässer Weinen* aus dem Jahre 1881 ausgeführt.

J. Moritz (6) hat eine gröfsere Anzahl von *Weinanalysen* veröffentlicht.

(1) Compt. rend. 96, 792. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 122 (Ausz.). — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 46. — (4) JB. f. 1879, 1188; f. 1881, 1217, 1218, 1307; f. 1882, 1327, 1332. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 339 (Ausz.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 513.

R. Kayser (1) erklärte in einem Aufsatz über die „Beurtheilung von *Wein* auf Grund analytischer Daten“ die Aufstellung von *Grenzzahlen* der Weinbestandtheile für völlig werthlos, da nur die Gesammtheit der analytischen Zahlen ein Bild von der Natur des betreffenden Weines liefern könne.

Auf eine Untersuchung mehrerer *Moste, Weine* und *Kunstweine* von R. Kayser (2) und die aus dieser Untersuchung für die Erkenntniſs von Weinfälschungen gezogenen Schlüsse sei verwiesen.

J. Moritz (3) machte verschiedene Analysen von *Beerenobstweinen.*

C. Schmitt (4) hat eine Reihe von *Schaumweinanalysen* veröffentlicht. Die *Kohlensäurebestimmung* führte Er direct, unter Anwendung eines besonderen, der Länge nach ausgehöhlten Korkbohrers aus. Die Untersuchung des von Kohlensäure befreiten Weines geschah nach bekannten Methoden (5). Der *Glycerin*gehalt der 14 verschiedenen, zur Untersuchung gebrachten Weine betrug zwischen 0,74 bis 1,13 Proc.

Aubry (6) hat das *Ebullioskop* (7), einen Apparat zur schnellen Bestimmung des Alkoholgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten aus dem Siedepunkte, für die *Bieranalyse* empfohlen. Das Instrument zeigt jedoch, wie Waage nachgewiesen hat, bei extractreichen Flüssigkeiten den Alkoholgehalt zu hoch an und es sind für bairische Biere folgende Correcturen erforderlich : bei mehr als 6 Proc. ist von dem abgelesenen Alkoholgehalt 0,216, bei 5 bis 6 Proc. 0,159 und bei 4 bis 5 Proc. 0,11 in Abzug zu bringen.

Eine Reihe von *Bieranalysen* wurden von J. Carter Bell (8) veröffentlicht.

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 200. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 120 (Ausz.). — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 284 (Ausz.). — (4) Rep. anal. Chem. 3, 84. — (5) Vgl. den Auszug aus den Protokollen rheinischer Chemiker, Rep. anal. Chem. 2, 308. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 339. — (7) Vgl. Malligand, JB. f. 1875, 966. — (8) Anal. 8, 39.

Auf eine Arbeit von Th. Langer (1) über die *Werthbestimmung* des *Malzes* sei verwiesen, da sie einen kürzeren Auszug nicht gestattet.

W. Klinkenberg (2) führte die Analyse des *Malzextractes* (3) durch Bestimmung von Wasser, Asche, Phosphorsäure, Gesammt- und Proteïnstickstoff aus. Der Wirkungswerth des Diastase-Malzextractes läfst sich aus derjenigen Menge desselben ermitteln, welche zur Ueberführung von 0,1 g Stärke in Zucker erforderlich ist. Zur Bestimmung des *Pepsins* in *pepsinhaltigem Malz* benutzte Er die [illegible] ersteren, Eiweifs unter Mitwirkung von Salzsäure [illegible] zu bringen.

Bei einer Untersuch[illegible]r der gebräuchlichsten *Malzextracte* hat Derselbe [illegible]nden, dafs jene noch nicht die Hälfte ihres Gesamm[illegible]s in der Form von Eiweifs und Pepton (5) e[illegible]t hiernach den Malzextracten bisher eine zu [illegible]eschrieben.

Zum [illegible]*ure* im *geschwefelten Hopfen* wurde vo[illegible]ubry (6) [illegible]annte Prüfung durch Reduction zu Schwefelwassersto[illegible]st Zink und Salzsäure empfohlen. — Um schweflige Säure im *Bier* nachzuweisen, soll dasselbe destillirt und das Destillat mit Jod oxydirt werden, zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure (7).

Ueber die Bestimmung des *Nicotins* im *Tabak* ist von R. Kifsling (8) abermals (9) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher Er die Unbrauchbarkeit der Methode von Skalweit (10) zu erweisen sucht und Seine eigene Methode empfiehlt. Nach Ihm geht bei der Extraction des Tabaks mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, wie Skalweit es vorschreibt, neben Nicotin

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 170 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 621 (Ausz.). — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1334. — (4) Ber. 1883, 438 (Ausz.). — (5) Die Bestimmung der Eiweifskörper geschah nach der von A. Stutzer [JB. f. 1880, 1039, 1217; f. 1881, 1214] vorgeschlagenen Methode, die Peptonbestimmung nach Hofmeister, JB. f. 1880, 1044. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 341. — (7) Vgl. Wartha, JB. f. 1880, 1226 und B. Haas, JB. f. 1882, 1332. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 199. — (9) Vgl. JB. f. 1882, 1335; siehe auch JB. f. 1881, 1209. — (10) JB. f. 1881, 1209.

auch Ammon in Lösung, welches letztere nicht gesondert bestimmt werden kann. Die nach Seiner Methode (Zerreiben des Tabaks mit alkoholischer Natronlauge und Extrahiren mit Aether) dargestellten Tabaksauszüge enthalten nach dem Abdestilliren des Aethers kein Ammon; bei der nachfolgenden Destillation im Wasserdampfstrom wirkt das Alkali allerdings zersetzend auf das Nicotin ein, wahrscheinlich unter Ammoniakabspaltung; dies ist jedoch auf die Titration mit Schwefelsäure ohne Einfluſs, woraus Er schlieſst, daſs das Ammon sich in äquivalenter Menge abspaltet (ein Molekül Ammoniak hat der Schwefelsäure gegenüber dasselbe Sättigungsvermögen wie ein Molekül Nicotin). Bezüglich der Einzelnheiten der vergleichenden Untersuchung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Niederstadt (1) berechnete eine Verfälschung von *Pfefferpulver* mit Palmkuchenmehl aus der Bestimmung des *Piperins* nach P. Cazeneuve und O. Caillol (2). Den Durchschnittsgehalt des reinen Pfeffers an Piperin nimmt Er zu 7,66 Proc. an. Ein Pfeffer, der nur 1,62 Proc. Piperin enthielt, war demnach mit circa 80 Proc. Palmmehl verfälscht.

E. Geiſsler (3) hat Analysen verschiedener *Pfeffersorten* veröffentlicht.

In dem Repertorium der analytischen Chemie (4) ist über die *Untersuchung von Gewürzen* und ihre Verfälschungen referirt, im Anschluſs an die Bearbeitung dieses Gegenstandes durch Hilger (5).

R. Bensemann (6) führte die Analyse der *Chocolade* (7) aus durch Bestimmung der in Wasser unlöslichen organischen Körper, des Fettes und der Stärke. Er zieht aus diesen Bestimmungen Schlüsse auf den Gehalt an Cacao. — Auch E.

(1) Rep. anal. Chem. **3**, 68. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 379 (nicht in den JB. übergegangen). — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 366 (Ausz.). — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 93. — (5) Handbuch der Hygiene und der Gewerbekrankheiten, herausgegeben von M. v. Pettenkofer und H. v. Ziemssen. — (6) Ber. 1883, 856; Rep. anal. Chem. **3**, 119. — (7) Vgl. JB. f. 1869, 951; f. 1873, 974; f. 1877, 1206; f. 1878, 1085; f. 1882, 1336.

Herbst (1) schrieb über die Untersuchung von Chocolade; reines Cacaofett (mit Aether extrahirt) schmilzt nach Ihm bei 21⁰ und giebt mit 2 Thln. Aether eine völlige klare Lösung. Der Fettgehalt normaler Chocolade soll nahezu gleich dem halben Gewicht der letzteren nach Abzug des Zuckergehaltes sein.

Galippe (2) hat den *Kupfergehalt* (3) in verschiedenen Sorten *Cacao* bestimmt und denselben in 1000 g zu 0,0112 bis 0,0288 g gefunden; die Schalen sind reicher an Kupfer als die geschälten Bohnen.

A. H. Allen (4) hat eine lesenswerthe Abhandlung über die chemische und analytische Prüfung *fixer Oele* geschrieben; dieselbe gestattet bei ihrer grofsen Ausführlichkeit — sämmtliche Fette vegetabilischen und thierischen Ursprungs werden besprochen — keinen Auszug, bietet auch im Ganzen mehr eine Bearbeitung bekannter Thatsachen und Methoden, als etwas Neues *(E. E.)*.

C. Abraham (5) machte eine Mittheilung über die *Bestimmung fixer Oele* und *Fette* unter besonderer Berücksichtigung der *Milch*, ohne wesentlich Neues zu bringen; Er schüttelt einfach den Leinsamen oder die mit Glaspulver zur Trockne gedampfte Milch mit Aether aus, verdampft einen aliquoten Theil des ätherischen Extractes zur Trockne und wägt den Rückstand, der dann auf das Ganze berechnet wird.

Aus einer Untersuchung von W. Fox (6), welche sich wesentlich mit rein technischen Fragen der Brauchbarkeit *fetter Oele* als Schmiermittel befafst, ist zu entnehmen, dafs aus der verschiedenen Absorptionsfähigkeit der Oele für Sauerstoff (durch Erhitzen von 100 ccm Substanz im verschlossenen Rohr mit 0,5 g gefälltem Blei ermittelt), welche am kleinsten für *Olivenöl* ist, das pro Gramm 9 ccm Sauerstoff absorbirt, eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 278 (Ausz.). — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 249 (Ausz.). — (3) Bereits Skalweit (wider die Nahrungsfälscher, 1878) wies einen Kupfergehalt des Cacaos nach. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 1007, 1028, 1048. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 512. — (6) Anal. **8**, 116.

ıung von diesem mit *Baumwollsamenöl* berechnet wer-
ı. Der Gehalt an Baumwollsamenöl ist $= \frac{(A - 9)\,100}{15}$,
die Anzahl der Cubikcentimeter Sauerstoff bedeutet,
1 g des zu prüfenden Oeles absorbirt. Ranziges Oel
ıächst auf 200° erhitzt, um die freien Fettsäuren zu
ın.

E. Armstrong (1) hat verschiedene Handelssorten des
nöls untersucht und über Ursprung, Darstellung und
ıaften derselben Mittheilungen gemacht. Zur Ver-
; des Terpentinöls dienen hauptsächlich *Petroleum* und
näther. Der Nachweis des ersteren läßt sich führen
estillation des Terpentinöls mit Wasserdampf; es dürfen
em Terpentinöl nicht mehr als einige Zehntel Procent
kstand bleiben. Zur Erkennung von beigemengtem
mäther soll man das Terpentinöl mit Schwefelsäure
Vol. Wasser verdünnt) behandeln und mit Wasserdampf
ildete Cymol und etwa vorhandenen Petroleumäther
ɔen; wird das Destillat nochmals mit stärkerer Schwefel-
: 1) behandelt, so soll bei abermaliger Destillation die
it des Uebergehenden bei reinem Terpentinöl nicht mehr
; 5 Proc. betragen.

Prüfung von *Copaivabalsam* (2) benutzt H. Hager (3)
halten desselben gegen Weingeist. Mischt man den zu
ın Balsam mit $1^1/_2$ Vol. 90procentigen Weingeistes, so
ıe klare Lösung resultiren; andernfalls läßt sich auf
hung mit *Harzöl*, *Colophonium*, *Gurjunbalsam* oder
'el schliefsen. Verdünnt man die klare Mischung nun
ıit dem gleichen bis anderthalbfachen Vol. 90 procentigen
stes, so wird ächter Balsam dadurch sehr trübe; bleibt
ıng klar oder trübt sich nur wenig, so liegen Verun-
gen mit *Ricinusöl*, *Terpentin* oder *Terpentinöl* vor.

ep. anal. Chem. 1883, 108 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1039;
013; f. 1878, 1087; f. 1881, 1221. — (3) Rep. anal. Chem. 1883,
:.).

Zur Unterscheidung von *Pfeffermünzöl* und dem *Oele* aus *Erigeron canadense,* welches zur Verfälschung des ersteren dient, machten F. Vigier und Ch. Cloëz (1) einige Angaben. Concentrirte Kalilauge färbt Erigeronöl rothgelb, ohne es zu verseifen. In dem gleichen Volumen 85 procentigen Alkohols ist Pfeffermünzöl bei 15° vollkommen löslich, Erigeronöl aber unlöslich.

Klunge (2) gab als *Reaction* auf *Eugenol* an, dafs 2 bis 3 Tropfen des Oeles mit ebensoviel concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten eine te [illegible] chung gebe, welche in dünner Schicht intensiv roth ge [illegible] : und mit Aether übergossen prachtvollen Dichroïsmus [illegible] Die Lösung der eugenolschwefels. Salze wird durc [illegible] chlorid dunkelblau gefärbt. — Setzt man zu einigen in [illegible] r suspendirten Tropfen eines zu prüfenden ätherischen [illegible] einige Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und ein [illegible] Stück Eisenvitriol, so färben sich bei Gegenwart von [illegible] l die Oeltropfen bald violett; die Farbe wird durch Be [illegible] genommen. — Die weingeistige Lösung von *Ceylonzimmtöl* wird durch Eisenchlorid gelbgrünlich, diejenige von *Cassiazimmtöl* rosaviolett, von *Nelkenöl* aber schön blau (durch überschüssiges Eisenchlorid blaugrün bis grün) gefärbt.

O. Bach (3) hat über die *Prüfung des Olivenöles* auf Verfälschung mit anderen Oelen geschrieben. Er berücksichtigte *Baumwollsamenöl, Sesamöl, Erdnufsöl, Sonnenblumenöl, Rüböl* und *Ricinusöl.* Seine Prüfungsmethoden sind: 1) Behandlung mit Salpetersäure (4) vom spec. Gewicht 1,30, Beobachtung der Färbung nach dem Schütteln in der Kälte, sowie nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 100° und Feststellung der Consistenz nach 12- bis 18 stündigem Stehen; 2) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der durch Verseifung abgeschiedenen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 288 (Ausz.). — (2) Chem. Centr. 1883, 6 (Ausz.). — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 137 (Ausz.); Chem. Centr. 1883, 426 (Ausz.). — (4) Vgl. M. Zechini, JB. f. 1882, 1337; M. Conroy, JB. f. 1881, 1222.

Fettsäuren (1); 3) Löslichkeit der Fettsäuren in einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure (2).

Zur Entdeckung von *Baumwollsamenöl* in *Olivenöl* benutzte S. S. Bradford (3) die röthliche Färbung, welche Baumwollsamenöl beim Stehen mit einer Lösung von *basisch-essigs. Bleioxyd* annimmt.

A. Renouard (4) hat einige Analysen von *Baumwollensamenkuchen* veröffentlicht.

H. Hager (5) hat das Verhalten *ätherischer Oele* gegen *verdünnten Weingeist* geprüft (6). Er löste 1 Vol. des Oeles in 2 Vol. absolutem Alkohol und ermittelte für eine grofse Anzahl ätherischer Oele die Menge Weingeist von 0,889 spec. Gewicht, welche zugesetzt werden mufs, damit das Oel sich eben trübt. Specielle Angaben machte Er über die Prüfung von *Thymianöl*.

Zur Bestimmung *freier Fettsäuren* in *Oelen* gab G. Krechel (7) folgendes Verfahren an: 10 ccm des Oeles werden mit 1 ccm einer concentrirten alkoholischen Lösung von Rosanilinacetat geschüttelt und dann 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt; die Flüssigkeit wird filtrirt und mit rectificirtem Petroleum gewaschen, bis das Volum des Filtrates 100 ccm beträgt; 10 ccm werden davon abgemessen, abermals mit Petroleum auf 100 bis 120 ccm verdünnt und sodann mit einem schwefligsäurehaltigen Petroleum bis zur Entfärbung titrirt; letzteres wird durch Mischung von 500 ccm rectificirtem

(1) Vgl. Rénard, JB. f. 1873, 956; Bach giebt hierzu folgende Tabelle:

Die Fettsäuren	von	Baumwollsamenöl	schmelzen	bei	38°	u.	erstarren	bei	35°
"	"	" Sesamöl	"	"	35°		"	"	32,5°
"	"	" Erdnufsöl	"	"	33°		"	"	31°
"	"	" Olivenöl	"	"	26,5-28,5°		"	"	22°
"	"	" Sonnenblumenöl	"	"	23°		"	"	17°
"	"	" Rüböl	"	"	20,7°		"	"	15°
"	"	" Ricinusöl	"	"	13°		"	"	2°.

— (2) JB. f. 1878, 1081. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 618 (Ausz.). — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 174 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 283 (Ausz.). — (6) Vgl. Dragendorff, JB. f. 1873, 972. — (7) Chem. News **48**, 258

Petroleum mit 100 bis 150 ccm Schwefelsäure von 1,357 spec. Gewicht und längeres Stehenlassen bereitet; nach 10 Tagen wird es filtrirt und mit Hülfe eines Oeles, welches eine bekannte Menge freier Fettsäure (10 Proc. Oelsäure) enthält, in der oben angegebenen Weise eingestellt. Die Methode fuſst auf der Annahme, daſs die Lösungskraft eines Oeles für Rosanilinacetat proportional dem Gehalte an freien Fettsäuren wächst.

P. C. Plugge (1) fand, daſs Natriumhypobromit (30 g Natriumhydroxyd und 20 g [illegible] in Wasser zu 1 Liter gelöst) ein scharfes Reagens auf *Amm*[illegible]*ummiharz* ist. Fügt man die Bromlauge tropfenweise zu d[illegible]alischen Harzlösung, so tritt eine violettrothe Färbung [illegible]elche anfangs sofort wieder verschwindet, bei weiterem [illegible] etwas beständiger wird, bis schlieſslich ein neuer Tro[illegible] Reagens keine Rothfärbung mehr verursacht. Die Reaction [illegible]gnet sich zur Unterscheidung des Ammoniakharzes von *Asa foe*[illegible]*a, Galbanum, Benzoë, Mastix, Sandarak, Lacca, Resina Pini* [illegible]*num, Scammonium, Olibanum, Jalappa* und läſst sich auch [illegible] die *quantitative Bestimmung* von Ammoniakharz verwerthen. — Derselbe (2) führte auch eine Analyse von *Ammoniakgummiharz* (Gummi-Resina Ammoniacum in lacrimis) aus.

R. Meyer (3) empfahl als sicherstes Mittel, um auf bedruckten *Baumwollstoffen* die Art der Fixirung des *Farbstoffes* zu erkennen, die mikroskopische Prüfung. Die vorher mit der Nadel macerirte Baumwollfaser erscheint, falls sie von den farbstoffbildenden Materialien im gelösten Zustande durchtränkt worden war, durch ihre ganze Masse hindurch gleichmäſsig gefärbt und durchscheinend; war jedoch der fertige Farbstoff mittelst Albumin aufgedruckt und durch Dämpfen fixirt, so erweist sich die Faser selbst als vollkommen ungefärbt und die coagulirten Albuminstückchen erscheinen als einzelne dunkle oder farbige Massen angeklebt.

R. Palm (4) hat über das Verhalten des *violetten Farb-*

(1) Arch. Pharm. [3] **21**, 801. — (2) Daselbst [3] **21**, 811. — (3) Ber. 1883, 455. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 319.

stoffes im *Mutterkorn* (1) einige Angaben gemacht. Er benutzte denselben zum Nachweise von Mutterkorn im *Mehl* nach folgender Methode. Das völlig getrocknete Mehl wird mit dem 10- bis 15fachen Gewichte Alkohol von 35 bis 40 Proc., dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden sind, bei 30 bis 40° extrahirt. Der gewonnene filtrirte Auszug wird mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt und der abgepreſste Niederschlag mit kalt gesättigter Boraxlösung bei gelinder Temperatur digerirt. Bei Gegenwart von nur 0,05 Proc. Mutterkorn im Mehl läſst sich dasselbe sicher an der charakteristisch violetten Färbung der Boraxlösung erkennen; durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken ausgefällt. Durch die Brotbereitung aus dem mutterkornhaltigen Mehle wird jener violette Farbstoff zerstört; ein mit Bleiessig aus dem Spiritusextract erhaltener Niederschlag (2) kann jedoch auch hier zum Nachweise von Mutterkorn dienen, wenn von letzterem wenigstens 1 Proc. im Mehle enthalten war. Nur ist hier die Anwendung von Ammoniak zu vermeiden, da durch Bleiessig sonst auch die Milchsäure des Brotes gefällt würde.

Zur Isolirung von Farbstoffen aus *Garancin, Sandelholz* und *Cochenille* empfahl R. Palm (3) Extraction mit Boraxlösung und Ausfällung durch Säuren. Aus *Cochenille* erhielt Er auſser Carmin einen *Farbstoff,* der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

Zum Nachweis *rother Farbstoffe* in einer Lösung schüttelt J. de Groot (4) diese mit 1 Vol. Chloroform und 3 Vol. absolutem Alkohol und setzt dann 2 Vol. destillirtes Wasser hinzu; die Abscheidung derselben (es finden sich Angaben über *Carmin, Cochenille* und verschiedene *Pflanzenfarbstoffe*) erfolgt, ganz oder nur theilweise, an der Grenzzone der beiden gebildeten Schichten.

(1) Vgl. JB. f. 1864, 781; f. 1869, 951; f. 1874, 1051; f. 1877, 943 ff.; f. 1879, 1073; f. 1881, 1214. — (2) Herrührend von den organischen Säuren des Mutterkorns. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 323. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 121 (Ausz.).

C. S. Webster (1) hat die *Pflanzenfasern* von Agave americana, Yucca gloriosa, Ananassa sativa, Musa paradisiaca, Phormium tenax, Boehmeria puya, Urtica heterophylla, Crotalaria juncea, Hibiscus strictus, Linum usitatissimum, Corchorus capsularis untersucht und gefunden, dafs die *Jutefaser* (*Corchorus capsularis*) sich vor allen anderen durch hohen Kohlenstoffgehalt, Widerstandsfähigkeit gegen kochende alkalische Lösungen, Reinheit und verhältnifsmäfsig einfaches Aussehen unter dem Mikroskope auszeichnet.

V. Lehmann (2) e [illegible] auf eine Abhandlung von H. Paschkis (3) über [illegible] ıchweis von *Quecksilber* in *thierischen Substanzen*. [illegible] zu, dafs die Methode von Ludwig (4) in geübten [illegible] gute Resultate liefere, namentlich, wenn der quecksi [illegible] Zinkstaub nach Paschkis' Vorschlag vor dem Trocknen [illegible] ılihaltigem Wasser gewaschen wird; empfindlicher jedoch [illegible] chter ausführbar fand Er den Quecksilbernachweis von [illegible] (5) (Destillation mit Wasserdampf und Ueberführung [illegible] ksilberjodid).

C. H. Wolff (6) hat [illegible] ethoden des Nachweises von *Quecksilber in organischen Massen und Secreten* (7) zusammengestellt und das von Schneider angegebene elektrolytische Verfahren durch praktische Anordnung des Apparates weiter ausgebildet. Die Empfindlichkeit dieser letzteren Methode ist nach Ihm eine sehr grofse, so dafs 0,01 mg Quecksilber in 100 ccm Wasser gelöst die Quecksilberjodidreaction noch mit unbewaffnetem Auge erkennen liefs. Am besten sublimirt man den im Capillarrohr erhaltenen Quecksilberjodidanflug durch vorsichtiges Erhitzen auf die untere Seite eines Deckgläschens, befestigt dasselbe auf einem Objectträger und betrachtet die

(1) Chem. Soc. J. 48, 23. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 362. — (3) JB. f. 1882, 1339; vgl. Lehmann, JB. f. 1881, 1227. — (4) JB. f. 1878, 1090; f. 1880, 1236. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1228. — (6) Rep. anal. Chem. 3, 114. — (7) Ludwig, JB. f. 1878, 1090; f. 1880, 1236; Mayer, Zeitschr. anal. Chem. 1878, 402; Fürbringer, JB. f. 1878, 1091; Schneider, JB. f. 1860, 663; vgl. auch Mayençon und Bergeret, JB. f. 1874, 945; V. Lehmann, JB. f. 1881, 1227.

akteristischen Krystallformen unter dem Mikroskop. — Als erie zur Abscheidung des Quecksilbers dienten Ihm 32 Meiger'sche Elemente, deren Strom durchschnittlich 500 ccm llgas pro Stunde lieferte.

H. Weiske (1) hat eine Reihe von *Knochenanalysen* aushrt zur Entscheidung der Frage, ob das Entweichen von lensäure beim Einäschern der Knochensubstanz durch die ung von Schwefelsäure, welche durch Oxydation von Schwefel organischen Knochensubstanz entsteht, erklärt werden könne. e Bestimmungen zeigten, dafs dem nicht so ist, da der vefelsäuregehalt nach dem Einäschern viel zu gering erscheint gefundenen Werthe liegen zwischen 0,40 bis 0,90 Proc., rend die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem ischern 1,49 bis 2,85 Proc. betrug). Es mufs daher an eine virkung des einfach-phosphors. Kalkes auf kohlens. Kalk icht werden.

A. Stelling (2) hat ein zur Bestimmung von *Phosphor-e in Knochenmehlen* dienendes Verfahren, das sich unter in *Halle* festgestellten Methoden (3) der Phosphorsäureimmung in Düngemitteln befindet, in der Art zu modificiren eschlagen, dafs man die Substanz nicht mit chlors. Kalium Salzsäure kocht, sondern 5 g mit Natronlauge zu einem en Brei anrührt, danach verascht, mit Salpeter und Soda nilzt und in verdünnter Salpetersäure löst.

H. F. Kuijper (4) hat in zwei Fällen *Alkohol* im *Gehirn* runkener nachgewiesen. Die Personen waren im Zustande Trunkenheit in's Wasser gerathen. Auch in der *Leber* len sich beträchtliche Mengen Alkohol vor.

Zur Zerstörung von *Leichen*theilen verwandte P. Jeserich (5) *orsäure* (an Stelle von chlors. Kali) und Salzsäure, um der ctionsmasse keine Alkalien zuzuführen. Diefs Verfahren de von W. Lenz (6) warm empfohlen.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 474. — (2) Rep. anal. Chem. 3, 61. — JB. f. 1882, 1327. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 347. — (5) Zeitschr. . Chem. 1883, 472 (Ausz.). — (6) Da

C. Husson (1) schrieb über den *Nachweis* von *Blut* auf gewaschenen Kleidungsstücken. Der mit heifsem Wasser und mit Eisessig erhaltene Auszug des verdächtigen Zeugfragmentes wird auf einer Glasplatte verdampft und unter dem Mikroskope untersucht. Er warnte vor einer Verwechselung von den in Nadeln krystallisirenden Fettsäuren aus der Seife (2) mit Fibrinfasern. Nur Häminkrystalle gestatten den sicheren Nachweis von Blut.

Gréhant und Quinquaud (3) bestimmten *Chloroform* im *Blute* anästhesirter Thiere [illegible] ıbdestilliren im Vacuum und Reduction des ü [illegible] ırgegang [illegible] Wasser gelösten Chloroforms mittelst alkalisc [illegible] Ku [illegible] l) in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche [illegible] ; im kochenden Wasserbade erhitzt wi [illegible] Die zur [illegible] gerade nöthige Menge der Kupferlös [illegible] wird durch v [illegible] lene Versuche ermittelt; der Wirkungsw [illegible] letzter [illegible] l durch Erhitzen mit einer gewogenen [illegible] ro [illegible] gestellt.

E. La [illegible] ethoden der Bestimmung des *Hämoglobins* mit [illegible] ınder [illegible] en und zur praktischen Anwendung drei Methoden empfohlen: die Bestimmung des absorbirten Sauerstoffs durch hydroschwefligs. Natrium nach Schützenberger (6), die colorimetrische Bestimmung mit dem Apparate von Duboscq (7) und die Vierordt'sche Spectralanalyse (8).

W. v. Schröder (9) hat Versuche über die Bestimmung des *Harnstoffs* im *Blute* angestellt. Als Fällungsmittel diente *salpeters. Quecksilberoxyd.* Hervorgehoben sei, dafs das Eindampfen von harnstoffhaltigen Lösungen unter 75⁰ erfolgen mufs, um Zersetzung völlig zu vermeiden. Zur Identificirung sehr kleiner Mengen Harnstoff soll man die Krystalle unter dem Mikroskop mit einer Lösung von Brom in Chloroform über-

(1) Compt. rend. **97**, 955. — (2) Husson spricht von Margarinsäure. — (3) Compt. rend. **97**, 753. — (4) Vgl. Moddermann, JB. f. 1877, 398. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 215. — (6) JB. f. 1873, 204. — (7) JB. f. 1870, 1062. — (8) Vgl. JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189; f. 1875, 901. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 135 (Ausz.).

schichten; man sieht dann an den Krystallen Gasblasen auftreten. Salpeters. Ammon giebt die gleiche Reaction, nicht aber ein anderes salpeters. Salz. Zur Unterscheidung von salpeters. Ammon überschichtet man die Krystalle mit einer Lösung von Platinchlorid in Essigäther. Während die Harnstoffkrystalle unverändert bleiben, gehen die Krystalle des *salpeters. Ammons* in gelbe Pseudomorphosen von Platinsalmiak über. — Bunsen's Harnstoffbestimmungsmethode (1) modificirte Er darin, daſs Er den durch Erhitzen mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösuug gebildeten kohlens. Baryt nicht wägt, sondern die entstandene Kohlensäure gasometrisch miſst.

Analysen von *Fleischconserven* („Carne pura" und „Cibils") sind von Rönnberg (2) und von J. A. Hilger (3) ausgeführt worden.

Die Bestimmung von *Stärkemehl* in *Wurst* führte C. Amthor (4) durch Auskochen der durch Aether entfetteten Wurst mit Wasser, Verzuckerung der Stärke nach Zusatz von Diastase und Titrirung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung aus.

Zur Prüfung von *Bienenwachs* übergoſs Hübl (5) 3 bis 4 g der Probe mit etwa 20 ccm 95procentigem Alkohol, erwärmte bis zum Schmelzen des Wachses und titrirte mit alkoholischer Kalilösung (circa $^1/_2$ normal) unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator; sodann lieſs Er 20 ccm Kalilauge zuflieſsen, verseifte auf dem Wasserbade und bestimmte mit Salzsäure das nicht gebundene Alkali. Das vor und nach der Verseifung verbrauchte Alkali ergab Ihm für reines Bienenwachs im Durchschnitt das Verhältniſs 1 : 3,7, dem Er eine besondere Wichtigkeit für den Nachweis von Verfälschungen beilegt.

O. Hehner (6) hat eine ausführliche Arbeit über die Analyse von *Wachs* veröffentlicht. Die *Cerotinsäure* bestimmte

(1) Ann. Chem. Pharm. **65**, 375. — (2) Rep. anal. Cem. 1883, 346 (Ausz.). — (3) Daselbst 1883, 347 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 278 (Ausz.); vgl. Medicus und Schwab, JB. f. 1879, 1082. — (5) Dingl. pol. J. **249**, 338. — (6) Anal. **8**, 16.

Er durch Titriren von 3 bis 5 g Wachs, welches bis zur Verflüssigung mit 50 ccm Methylalkohol erwärmt ist, mittelst alkoholischer Kalilösung, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator; sodann wurde ein Ueberschufs von alkoholischem Kali zugefügt (50 ccm), am Rückflufskühler eine Stunde gekocht und nach völliger Verseifung der Ueberschufs des Kali's mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt; aus dem verbrauchten Alkali läfst sich der Gehalt an *Palmitinsäure-Myricyläther* (oder *Myricin*) berechnen. 18 englische Wachssorten, nach dieser Methode untersucht, ergaben 13,12 bis 15,91 Proc. Cerotinsäure und 85,95 bis 92,08 Proc. Myricin. Die Summe beider ergab etwas mehr als 100 Proc. (im Mittel 102,49 Proc.); das Verhältnifs von Myricin zu Cerotinsäure war 6,117 : 1. Gröfsere Schwankungen in der Zusammensetzung zeigten 17 Wachsproben aus verschiedenen Ländern. — Auf die detaillirte Besprechung der Verfälschungen des Wachses und ihres Nachweises mufs hier verwiesen werden.

E. Pfeiffer (1) lieferte Beiträge zur *quantitativen Analyse* der *Muttermilch*. Zur Bestimmung des *Caseïns* ermittelt man zunächst auf empirische Weise, wie viel Tropfen verdünnter Salzsäure (2,2 g officinelle conc. Salzsäure auf 100 g Wasser) erforderlich sind, um 2 ccm der frischen Muttermilch so zu coaguliren, dafs die Gerinnsel sich beim Erwärmen in Wasser von circa 65° über einem etwas trüben Serum oben absetzen; der Punkt ist genau zu ermitteln, da weitere 3 bis 4 Tropfen Salzsäure genügen, um die Coagulation wieder aufzuheben. Man wägt dann 10 g der Milch ab, versetzt sie mit dem fünffachen der für 2 ccm gefundenen Salzsäuremenge, mischt gut und erwärmt in Wasser von 65°. Nach 10 bis 15 Minuten nimmt man heraus, läfst erkalten, filtrirt, indem man die ersten trüb durchlaufenden Tropfen nochmals durch das Filter giefst, wäscht mit höchstens 20 ccm Wasser aus und befreit den getrockneten Niederschlag durch Extraction mit Aether von Fett. Der abermals getrocknete Niederschlag wird als Caseïn gewogen. —

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 14.

Durch Kochen des vom Salzsäureniederschlag erhaltenen Filtrates scheidet sich *Albumin* ab, welches ebenfalls durch ein gewogenes Filter filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. — Das Filtrat vom Albuminniederschlag giebt schliefslich noch eine Fällung mit 10procentiger Tanninlösung (auf je 10 ccm des Filtrates 1 ccm der Tanninlösung). Dieser *Eiweifsrest* (peptonartige Substanzen?), welcher sich auch in der Kuhmilch in nicht unbeträchtlicher Menge (durchschnittlich 0,731 Proc.) vorfindet, wird ebenso wie das Albumin bestimmt. — Leo Liebermann (1) machte hierzu die Bemerkung, dafs Er bereits auf den als *Eiweifsrest* bezeichneten Körper, welcher sich der Fällung der Eiweifsstoffe durch verdünnte Säuren entzieht und also bei der Bestimmung des Eiweifses nach Hoppe-Seyler und nach Brunner (JB. f. 1873, 975) nicht mitbestimmt wird, hingewiesen habe (2). — Diese Reclamation wird von E. Pfeiffer (3) in einer Erwiderung anerkannt.

J. Uffelmann (4) sucht den Zusatz von Brunnenwasser zur *Milch* durch Prüfung auf Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure nachzuweisen (5). 350 ccm Milch werden mit Essigsäure versetzt, vom Caseïn abfiltrirt, 100 ccm des Filtrates mit 3 Tropfen Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten abermals filtrirt. 50 ccm dieses Filtrates werden alkalisch gemacht und entweder direct oder nach dem Abdestilliren des Ammoniaks mit Nefsler's Reagens geprüft. — Auf Nitrite prüft Er das erste Filtrat, nachdem Er aufgekocht und nochmals filtrirt hat, mittelst *Diamidobenzol* (6) und Zinkjodidstärkekleister; auf Nitrate mittelst der Diphenylaminreaction.

James Bell (7) gab Vorschriften für die *Milchanalyse* zu gerichtlichen Zwecken. Erwähnt sei daraus die Analyse von *saurer Milch* : 10 bis 12 g der gut durchgeschüttelten sauren

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 232 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 872. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 233. — (4) Ber. 1883, 2693 (Ausz.); Rep. anal. Chem. 1883, 311 (Ausz.); Chem. Centr. 1883, 726 (Ausz.). — (5) Vgl. D. Fuchs, JB. f. 1882, 1343. — (6) m-Phenylendiamin, vgl. P. Griefs, JB. f. 1878, 1047; C. Preusse und F. Tiemann, daselbst. — (7) Anal. 8, 141; Rep. anal. Chem. 1883, 271. (Ausz.).

Milch werden mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge genau neutralisirt, danach zur Bestimmung von Gesammttrockensubstanz und Asche eingedampft und bei 100° getrocknet; zur Bestimmung des Fettes wird eine gleiche Menge nach dem Neutralisiren bis nahe zur Trockne eingedampft und dann ebenso wie bei süfser Milch mit Aether extrahirt; die entfettete Trockensubstanz wird auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° ebenfalls gewogen. Für den entfetteten Rückstand und den Gesammttrockengehalt sowie für die Asche sind Correctionen nöthig, welche sich aus der Menge der zugesetzten Natronlauge ergeben (die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalnatronlauge sind für den Rückstand mit 0,0022 (1), für die Asche mit 0,0053 multiplicirt in Abzug zu bringen). Zur Ermittelung des durch die alkoholische Gährung des Milchzuckers veranlafsten Verlustes an Trockensubstanz, welcher mit dem Alter der Milch steigt, ist eine empirische Tabelle gegeben.

J. Skalweit (2) sprach sich in einem Aufsatze gegen die *Grenzzahlen* in der *Milchanalyse* aus.

Zur Bestimmung des *Fettgehaltes* der *Milch* (3) empfiehlt L. Liebermann (4) eine *volumetrische Methode*. Das Fett wird mittelst wasserhaltigen Aethers extrahirt und ein aliquoter Theil der Aetherlösung in ein Kölbchen gebracht, dessen Inhalt zuvor durch Wasserausmessung genau bestimmt war; man läfst den Aether auf dem Wasserbade verdunsten, trocknet 15 Minuten bei 100 bis 105° und mifst das Volumen des erstarrten luftfreien Fettes durch Auffüllen mit Wasser aus einer Bürette; die Differenz der jetzt abgelesenen Cubikcentimeter Wasser von dem früher ermittelten Inhalt des Kölbchens giebt das Volumen des Fettes, welches auf die ganze Aetherlösung und mit Hülfe

(1) Die durch den Alkalizusatz bedingte Zunahme ergiebt sich aus der Gleichung : $C_3H_6O_3 + NaHO = C_3H_5NaO_3 + H_2O$; für die Asche ist zu berücksichtigen, dafs das Alkali beim Glühen in kohlens. Salz übergegangen ist. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 202. — (3) Vgl. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse, 5. Auflage, 1883; F. Soxhlet, JB. f. 1881, 1224. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 383.

iner beigegebenen Tabelle auf Gewichtsprocente umgerechnet rird. — Das spec. Gewicht einer *Butter* wurde innerhalb 15 is 30° bestimmt; die gefundenen, der Tabelle zu Grunde liegenlen Werthe schwankten zwischen 0,91109 und 0,87055. Dieses pec. Gewicht kann für verschiedene Buttersorten ohne erheblichen Fehler als constant angenommen werden.

H. Vogel (1) hat eine Abhandlung geschrieben über Feser's *Lactoskop* (2); Er greift in derselben die Anwendung dieses Instruments, wie überhaupt die optische Milchprüfungsmethode an und stellt die Urtheile von Sachverständigen darüber usammen, wonach das Instrument höchstens zur polizeilichen Marktcontrolle gebraucht werden, nicht aber als Grundlage eines ichterlichen Spruches dienen darf (3).

G. Recknagel (4) besprach die Eigenschaft der *Milch*, in niedrigeres spec. Gewicht zu zeigen, sobald sie den Euter erlassen hat, als einige Stunden nachher. Er führte diese Ercheinung auf das *Quellen des Caseïns* zurück, welches bedingt st durch das Sinken der Temperatur der Milch, da tiefe Temeraturen das Quellen begünstigen und beschleunigen.

Schmidt-Mühlheim (5) zeigte, daſs der *Stickstoffgehalt* ler *Milch* nicht allein von Caseïn und Albumin, sondern auch on *Pepton*, *Harnstoff*, *Lecithin* und *Hypoxanthin* herrührt (6). Er wies ferner *Cholesterin* als stehenden Bestandtheil der Milch ach.

P. Vieth (7) hat aus einer groſsen Anzahl von *Milchanalysen* den durchschnittlichen Gehalt an Trockenrückstand und n *Fett* für die einzelnen Monate des Jahres berechnet. Die nteren Grenzen für unverfälschte Milch will Er folgendernaſsen festgesetzt wissen: Gesammtrückstand 11,50 Proc., Fett ,75 Proc. — Von Demselben (8) wurden einige von dem Analytiker Bostons veröffentlichte Milchanalysen (9) kritisirt.

(1) Rep. anal. Chem. **3**, 49. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1145. — (3) Vgl. lazu Skalweit, JB. f. 1878, 1145; Schmidt und Tollens, JB. f. 1880, 232. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 346 (Ausz.). — (5) Rep. anal. Chem. 883, 216 (Ausz.). — (6) Vgl. Schmidt-Mühlheim's Arbeiten über die Eiweiſskörper der Kuhmilch, JB. f. 1882, 1209. — (7) Anal. **8**, 33. — 8) Daselbst **8**, 153. — (9) Daselbst **8**, 138.

C. M. Tidy und G. W. Wigner (1) veröffentlichten eine Abhandlung über den Gebrauch von Butter, Milch und Eutergewebe bei der Fabrikation von *Kunstbutter*. Sie wiesen in derselben nach, dafs das Rohmaterial der Kunstbutterfabrikation, das aus Rindertalg gewonnene *Oleomargin*, eine wesentliche Veränderung erfährt, wenn es mit dem gehackten Euter einer Kuh einige Stunden digerirt wird. Diese Veränderung, welche ebenso mit dem alkoholischen Extract des Euters hervorgebracht und auf die Wirkung eines Fermentes zurückgeführt wird, bezieht sich auf das spec. Ge [illegible] ie Bildung löslicher und flüchtiger Fettsäuren. M [illegible] u [illegible] ntlich Butter wirken in ähnlicher Weise auf Ole [illegible] Es ist Ihnen nicht unwahrscheinlich, dafs die Butter [illegible] der Milch erst in den Milchdrüsen der Kuh gebildet w [illegible]

Nach Belfield (2) [illegible] *Schweinefett* von *Talg* durch Krystalle von verschiedene [illegible] unterscheiden können, welche die beiden Fette aus äther [illegible] Lösung absetzen.

K. Zulkowsky (3) m [illegible] auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche die von O. H [illegible] mann (4) angegebene, von M. Gröger (5) verbesserte Methode zur Prüfung eines Gemenges von *Neutralfetten* und *Fettsäuren* für die Technologie der Fette besitzt. Die genannte Titrirmethode gestattet mit Leichtigkeit das Aequivalent eines Fettes zu ermitteln, was für die Butterprüfung von Bedeutung sein kann; ebenso ergiebt sie auch direct die theoretische Ausbeute an Glycerin (*Glyceringehalt* der Fette) und an Fettsäuren (*Fettsäuregehalt*). Aus dem Fettsäuregehalt und den verbrauchten Cubikcentimetern Normalalkali läfst sich weiter das Aequivalent der Fettsäuren berechnen.

Leop. Mayer (6) wies *Wollschweifsfett* im *Talg* und in anderen *Fetten* durch den *Cholesteringehalt* nach. Die Probe wird verseift, die Seife mit Aether ausgeschüttelt und mit dem

(1) Anal. **8**, 113. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 383 (Ausz.). — (3) Ber. 1883, 1140, 1315; Chem. News **48**, 87; Dingl. pol. J. **249**, 467 (Ausz.). — (4) JB. f. 1881, 1226. — (5) JB. f. 1882, 1344. — (6) Dingl. pol. J. **247**, 305.

ıerrückstand die Cholesterinprüfung durch Salzsäure und nchlorid (violette Färbung) vorgenommen. Die freien, aus Seife abgeschiedenen Wollschweifsfettsäuren färben sich er nach wenigen Tagen gelb, schliefslich dunkelorange.

A. Andouard (1) hat den *Guano* von den Inseln des Vert analysirt. Er fand den Phosphorsäuregehalt zu 11,37 :., den Gesammtstickstoff zu nur 0,32 Proc.

E. Drechsel hatte früher (2) empfohlen, bei der Petten-'er'schen *Gallensäurereaction* an Stelle der concentrirten wefelsäure Phosphorsäure anzuwenden. Er theilte nun (3) dafs nicht zu viel und nicht zu concentrirte Phosphorsäure endet werden dürfe. Eine geringe Menge der zu prüfen-festen Substanz soll mit einer Spur Rohrzucker in 1 bis ropfen einer Mischung von 5 Vol. syrupdicker Phosphor-e mit 1 Vol. Wasser gelöst und dann in kochendem Wasser ırmt werden.

F. Pecirka (4) bestimmte *Jod* im *Harn,* da Ihm das Ver-en von Kersting (5) nicht bequem und bei einem höheren kaliumgehalte als 2 g in $1^1/_2$ Liter nicht mehr geeignet er-ɜn, die directe Titrirung des Harnes mit Palladiumchlorür-ıg (6) Ihm aber viel zu hohe Resultate gab, in folgender se : 50 ccm Harn werden mit 0,5 g Salpeter und 5 ccm r Normalsodalösung in einer Platinschale verdunstet, durch ıen weifs gebrannt, sodann mit 5 ccm einer 10 procentigen ·onlauge versetzt und in Wasser gelöst; aus dieser Lösung man die Salpetersäure durch Reduction mit Zink, die sal-ige Säure durch schweflige Säure und Einleiten eines Kohlen-estromes entfernen. Ist die angesäuerte Flüssigkeit beim ıetzen mit Stärkelösung schwach blau gefärbt, so wird mit t zu concentrirter Palladiumchlorürlösung (3 ccm sollen 1 mg anzeigen) in einem offenen Kölbchen titrirt.

Bei Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Urin* mittelst einer

1) Rep. anal. Chem. 1883, 385 (Ausz.). — (2) JB. f. 1881, 1048. — ·. pr. Chem. [2] **27**, 424. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **7** 491. — B. f. 1853, 647. — (6) Nach Hilger, JB. f. 1873, 978.

titrirten Lösung von essigs. Uranoxyd ist nach Guérin (1) die Anwesenheit von Ammonsalzen, besonders des essigs. Ammoniums, schädlich, da das Erkennen der Endreaction hierdurch verhindert wird. — Eine weitere Fehlerquelle bildet nach L. Eymormet (2) die Gegenwart benzoësaurer Salze, welche mit Uranlösung einen gelben Niederschlag von benzoësaurem Uranoxyd bilden, infolge dessen an Phosphorsäure zu viel gefunden wird.

Zur Bestimmung gepaarter *Phosphorsäuren* im *Harn* fällen R. Lépine und Eymonnet (3) letzteren mit Magnesiamixtur oder Barytwasser, verdampfen das Filtrat zur Trockene und schmelzen den Rückstand mit Salpeter. Die neugebildete Phosphorsäure der Schmelze wird in gewöhnlicher Weise bestimmt.

D. Vitale (4) benutzte zur Erkennung von *Aceton* im *Harn* die Jodoformbildung; um das *Jodoform* mit Sicherheit nachzuweisen, diente Ihm dieselbe Reaction, welche Er für Chloroform angegeben hat (5) : Erwärmen mit ein wenig Aetzkali und Thymol; Anwesenheit von Jodoform wird durch Violettfärbung der Mischung angezeigt. Ein anderer Nachweis des Acetons (oder des Alkohols), welcher eine Unterscheidung von Aldehyd gestattet, besteht in der Mischung der aceton- (oder alkohol-)haltigen Flüssigkeit mit etwas Aetzkali und Schwefelkohlenstoff, Versetzen mit einem Tropfen von neutraler Ammoniummolybdatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Die Bildung von Molybdänxanthat giebt sich durch rothviolette Färbung zu erkennen.

Aceton und *Acetessigsäure* geben nach E. Legal (6) dieselbe Reaction wie Kreatinin (7), Rothfärbung durch Nitropussidnatrium nach Zusatz von Kalilauge und Grünfärbung dieser Mischung beim Erwärmen mit Essigsäure; die Röthung verschwindet jedoch viel langsamer, wird durch Essigsäure noch

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 157 (Ausz.). — (2) Daselbst. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 469 (Ausz.). — (4) Gazz. chim. ital. 13, 323 (Ausz.). — (5) JB. f. 1881, 1198. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 330 (Ausz.); Chem. Centr 1883, 652 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1883, 464 (Ausz.). — (7) Weyl, JB. f. 1878, 1094.

kler und beim Verdünnen karmoisinroth. Bei Anwendung Weyl'schen Prüfung auf *Kreatinin* soll man daher den *rn* zuerst aufkochen.

G. Johnson (1) empfahl *Pikrinsäure* als Reagens auf *veifs* (2) und auf *Zucker* im *Harn*. Um Eiweifs nachzu-isen, überschichtet man am besten den Harn in einem Reagens-se mit gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung; während die schung beider Flüssigkeiten langsam vor sich geht, trübt sich Harn an der Grenzzone mehr oder weniger durch coagu-es Eiweifs; die Reaction soll eine äufserst empfindliche sein. Zur Prüfung auf Traubenzucker wurde alkalische Pikrin-relösung bereits von C. D. Braun (3) empfohlen; John-n benutzte die rothe Farbe der beim Kochen von Trauben-ker mit Pikrinsäure und Kalilauge entstehenden Pikrammin-re zur *quantitativen Bestimmung* des *Zuckers* auf colori-trischem Wege. Da sich eine aus einer bestimmten Menge ubenzucker und Pikrinsäure hergestellte Vergleichslösung ht lange hält, so wird die Farbe derselben mit Hülfe einer sung von essigs. Eisenoxyd, Eisenchlorid und etwas freier sigsäure nachgeahmt. Einem von Ihm für diese Bestimmung schriebenen Apparat gab Er den Namen *Pikrosaccharimeter*.

Nach A. R. Haslam (4) läfst sich *Albumin* im *Harn* durch schen mit etwas Kochsalzlösung und vorsichtigen Zusatz von *senchloridlösung* nachweisen. Albumin soll sich durch einen ifsen Niederschlag an der Grenzzone der Flüssigkeiten zu kennen geben; bei Gegenwart von Phosphaten ist der Harn vor mit Essigsäure anzusäuern (?) (5). — W. P. Mason (6) serte berechtigte Zweifel über den Werth dieser Angaben.

Zur *Bestimmung* des *Zuckers* im *diabetischen Harn* durch *ihrung* haben Antweiler und P. Breidenbend (7) zwei

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 1015; Monit. scientif. [3] **13**, 939. — Vgl. JB. f. 1881, 1214 und 1227. — (3) JB. f. 1865, 526. — (4) Chem. ws **47**, 240. — (5) Haslam scheint der Meinung zu sein, dafs dadurch Fällung von phosphors. Eisenoxyd verhindert werde. (*E. E.*). — Chem. News **48**, 304 (Corresp.). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 143 usz.); Chem. Centr. 1883, 315 (Ausz.).

praktisch leicht ausführbare Methoden ausgearbeitet. Die eine beruht darauf, dafs Sie durch Zusatz von 2 g Seignettesalz, 2 g phosphors. Kali und 10 g Hefe zu 100 ccm diabetischen Harnes die Gährung möglichst beschleunigen (bei einer Temperatur von 30 bis 34° ist die Gährung in 2 bis 3 Stunden beendigt), den gebildeten Alkohol entweder nach Ausfällung der gelösten Kohlensäure durch Baryt direct in der vergohrenen Flüssigkeit, oder durch vorsichtiges Abdestilliren bestimmen und hieraus den Zucker berechnen. — Nach einer zweiten Methode ermittelt man mit dem Ureometer das spec. Gewicht des Zuckerharns (A), mifst dann 100 ccm ab, versetzt mit Nährsalzen und Hefe in den obigen Verhältnissen, läfst vergähren und bestimmt, wenn die Hefe zu Boden gefallen ist, neuerdings das spec. Gewicht der schwach trüben Flüssigkeit (B). Der Zuckergehalt berechnet sich dann nach der Formel (A + 0,022 — B) 218, worin 0,022 die durch Zusatz von den Nährsalzen hervorgerufene Steigerung des spec. Gewichtes des Harns und 218 ein empirisch ermittelter Factor ist (1).

Étard und Ch. Richet (2) bestimmten die *Extractstoffe* und das *Reductionsvermögen* des *Harns* einerseits durch alkalische Hypobromitlösung, deren Ueberschufs durch Zinnchlorür zurückgemessen wird, andererseits durch Anwendung von Brom in saurer Lösung. Durch den ersten Versuch werden Harnstoff und organische Materien bestimmt, durch den zweiten die Harnsäure und die oxydabeln Extractstoffe. Details der Methode wurden noch nicht gegeben.

A. E. Haswell (3) hat einen Aufsatz über *Harnanalyse* geschrieben.

Ehrlich (4) benutzte *Diazobenzolsulfosäure* als Reagens zur Prüfung pathologischer Harne. *Bilirubin* giebt mit Diazobenzolsulfosäure einen rothen, in stark alkalischer Lösung grünlichblauen *Farbstoff*, der durch Chloroform aus saurer Lö-

(1) W. Mannassein, JB. f. 1878, 978. — (2) Compt. rend. 96, 857. — (3) Rep. anal. Chem, 1883, 357. — (4) Chem. Centr. 1883, 428, 83 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1883, 301 (Ausz.).

ng mit grüner, aus neutraler mit rother Färbung aufgenommen ird. — Penzoldt (1) fand, dafs auch in normalem Harne ubstanzen vorkommen, welche mit Diazobenzolsulfosäure Farbtoffe bilden, und dafs daher diese Reaction in diagnostischer eziehung nicht verwerthbar sei. Er empfahl jedoch dasselbe eagens zum Nachweis von *Traubenzucker* im Harn (2).

H. J. Hamburger (3) gab in einer Arbeit über die *Beimmung* des *Harnstoffes* im *Harn* einen Abrifs der verschieenen Harnstoffbestimungsmethoden, denen Er eine eigene hinufügte. Die Pflüger'sche Kritik (4) von Liebig's Harntoffbestimmung unterzog Er einer ausführlichen Besprechung; r fand die von Pflüger gegebene Correctionsformel für die uecksilberlösung (5) ungenau und suchte durch Experimente u beweisen, dafs, entgegen der Ansicht Pflüger's, keine roportionalität zwischen den angewendeten Mengen Quecklbernitratlösung und Sodalösung und auch kein bestimmtes erhältnifs zwischen Harnstoff und Quecksilbernitrat bestehe; afs daher Liebig's Methode durchaus ungenügend sei, selbst enn es sich um reinen Harnstoff handelt. — Eben so wenig nade vor Seiner Kritik fand E. Quinquaud's Harnstoffbeimmung mittelst unterbromigs. Natrons (6). Sodann folgt die eschreibung Seiner eigenen Methode. Bei derselben kommt ne Bromlauge zur Verwendung, welche 80 g Aetznatron und rca 20 ccm Brom in 1 Liter Wasser gelöst enthält. Der Wirungswerth derselben wird bestimmt durch Zusatz von überhüssiger Natriumarsenitlösung (19,8 g arsenige Säure und),6 g Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser) und Titrirung des eberschusses der letzteren durch $^1/_{10}$ Normaljodlösung, sowie urch Ermittelung der Quantität Bromlauge, welche zur Zeretzung einer bekannten Menge Harnstoff erforderlich ist. Zur itrirung des Harnstoffes fügt man von der Bromlauge hinzu,

(1) Chem. Centr. 1883, 428 (Ausz.); Zeitschr. annal. Chem. 1883, 466 Ausz.). — (2) Vgl. Penzoldt und Fischer, diesen JB. S. 1603. — (3) Rec. Trav. chim. 2, 181 (Ausz.). — (4) JB. f. 1880, 1205. — (5) C = – $(V_1 - V_2)$ x 0,08. — (6) JB. f. 1881, 119[illegible]

bis weiterer Zusatz keine Gasentwickelung mehr veran dann noch 2 bis 3 ccm; der Ueberschufs wird durch Natr arsenitlösung und Jod ermittelt. — Wird die Bromlauge Wasser oder mit Natronlauge verdünnt, so bleibt ihr kungswerth gegen die Arsenitlösung dieselbe, während er gegen Harnstoff ändert.

C. Arnold (1) zeigte, dafs die Modification von I ner's (2) Methode der *Harnstoffbestimmung* mit *Natriumh bromit*, nach welcher J. R. Duggan (3) anscheinend Resultate erhielt, zu wissenschaftlichen Arbeiten unbrauc ist, ebenso wie alle anderen Modificationen dieser Methode

C. Arnold (5) fand die *Harnsäurebestimmung* Cook (6), welcher aus der Stickstoffmenge, welche Broml mit harnsaurem Zink entwickelt, die Harnsäure zu berec suchte, unbrauchbar.

Eines der besten Lösungsmittel für *Harnsäure* ist nacl Colasanti (7) warmes Glycerin. Die Harnsäure läfst daraus in würfelförmigen Krystallen krystallisiren.

C. Gerhardt (8) fand *Leucin* und *Tyrosin* in den F Ikterischer.

Baumann und Schotten (9) haben das *Ichthyol* ur sucht, ein in der Medicin gegen Rheumatismus und Hautkr heiten verwendetes Präparat. Es wird durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Destillationsproduct eines in T (Seefeld) in mächtigen Lagern vorhandenen, aus Ueberre vorweltlicher Fische und Seethiere stammenden, bituminösen steines erhalten. Das Ichthyol ist eine halbflüssige Paste braunschwarzer Farbe, in Wasser zu einer stark getrü Flüssigkeit löslich, aus welcher es durch Salze und Säuren fällt werden kann. Es ist das Natriumsalz einer organis

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 181. — (2) JB. f. 1871, 867. — (3) Chem. J. 4, 48. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1304. — (5) Rep. anal. Chem 91. — (6) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1882, 911, in den JB. gegangen. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 625 (Ausz.). Chem. 1883, 331 (Ausz.). — (9) Rep. anal. Chem. 188

äure von der Zusammensetzung $C_{28}H_{36}S_3Na_2O_6$. In täglichen osen von 18 bis 24 g bewirkt es starke Durchfälle.

Apparate.

W. W. J. Nicol (1) gab eine Modification von Sprengel's *Röhren* (2) zur Bestimmung des spec. Gewichts an.

E. Wiedemann (3) beschrieb eine Veränderung am *Pyknometer*, durch welche es möglich wird, Fehlerquellen zu vermeiden, ie durch den Einfluſs eingeschlossener Luft entstehen.

W. W. J. Nicol (4) construirte zum Zwecke spec. Gewichtsestimmungen ein Wasserbad von constanter Temperatur; letztere ird durch einen Thermostaten regulirt, ihre Schwankungen beagen bei einer Temperatur von 20° nicht mehr als 0,05°.

Auf eine Abhandlung von W. Dittmar (5) über die *Vage des Chemikers* sei hingewiesen.

G. Schwirkus (6) theilte eine neue Art der *Schneidenfestigung* an *Wagen* mit. — Eine neue Arretirvorrichtung urde von F. Sartorius (7) vorgeschlagen. — P. Bunge (8) at eine *chemisch-analytische Schnellwage* construirt mit ungleichmigem Wagebalken. — C. Rumann (9) brachte neue Einchtungen an *Wagen* an; E. Brauer (10) beschrieb ebenfalls wei neue Verbesserungen; M. Thiessen (11) schrieb eine Abandlung über die *Theorie der Wage*.

H. Wild (12) gab eine ausführliche Beschreibung Seines *ontrolbarometers*.

F. Neesen (13) beschrieb eine *Quecksilberluftpumpe ohne Hahn*.

(1) Chem. News **47**, 85. — (2) JB. f. 1873, 27. — (3) Chem. Centr. 883, 358 (Ausz.). — (4) Phil. Mag. [5] **15**, 339. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 63 (Ausz.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 65 (Ausz.). — (7) Daselbst 1883, 66 (Ausz.). — (8) Daselbst 1883, 66 (Ausz.). — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 546 (Ausz.). — (10) Daselbst. — (11) Daselbst. — (12) N. Ann. Phys. Beibl. **7**, 651.

Fr. Rock (1) hat eine neue Form der Geifsler'schen *Luftpumpe* construirt.

G. Serravalle (2) gab eine *Quecksilberluftpumpe* mit zwei Quecksilberbehältern und doppelter Wirkung an.

Eine *Centrifugalluftpumpe* wurde von M. Pitoff (3) beschrieben.

L. Thieme (4) gab einen *Controlthermometer* an, um mit Hülfe elektrischer Leitung die Temperatur entfernter Orte ablesen zu können.

H. Schneebeli (5) construirte ein für die Praxis verwendbares *Luftthermometer* zur Bestimmung hoher Temperaturen Der Druck der im thermometrischen Ballon eingeschlossenen Luft wird durch ein Metallmanometer gemessen.

A. Michelson (6) hat ebenfalls ein Luftthermometer construirt.

J. C. Schloefser (7) brachte auf Notirung der Fixpunkte bezügliche Aenderungen an *Medicinalthermometern* an.

Eine Zusammenstellung und Besprechung der neueren Litteratur über *Thermometer* findet sich in der Zeitschrift für analytische Chemie (8).

Guichard (9) schrieb über die Bestimmung des *Schmelzpunktes*.

K. R. Koch (10) erläuterte eine Methode, um auf optischem Wege die Fehler einer *Mikrometerschraube* festzustellen.

Müseler (11) gab eine *Sicherheitslampe* mit elektrischem Läutewerk an.

C. H. Stearn (12) hat das *elektrische Licht* (Swanlampe) zur Beleuchtung des *Mikroskops* angewandt. — Grubl (13) empfahl die Swanlampe für Beleuchtung der *Teleskope*.

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 790. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 490. — (3) Chem. Centr. 1883, 774 (Ausz.). — (4) Dingl. pol. J. **249**, 504. — (5) Ann. Phys. Beibl. **7**, 19. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 545 (Ausz.). — (7) Ann. Phys. Beibl. **7**, 449. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 67 (Ausz.). — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 70 (Ausz.). — (10) Ann. Phys. [2] **18**, 511. — (11) Chem. Centr. 1883, 356. — (12) Chem. News **47**, 54 (Ausz.); Dingl. pol. J. **248**, 371 (Ausz.). — (13) Dingl. pol. J. **248**, 371 (Ausz.).

Zur mechanischen *Trennung verschiedener Mineralien* benutzte Untchj (1) ebenso wie C. Dölter (2) einen *Elektromagneten*.

H. Schulze (3) hat einen *Hülfsapparat zur Spectralanalyse* construirt, welcher gestattet, die Spectren von zwei verschiedenen Flüssigkeiten gleichzeitig zu beobachten.

O. Tumlirz (4) machte vorläufige Mittheilungen über einen Apparat zur Untersuchung der *Absorption* des *Lichts* durch *gefärbte Lösungen*.

F. Lippich (5) hat ein neues *Halbschattenpolarimeter* construirt.

W. Ramsay (6) gab einen *Gasbrenner* mit langer (oder vielmehr breiter) Flamme an. Das Gas strömt durch einen langen Schlitz, welcher rechtwinkelig zu dem unteren Theile eines Bunsen'schen Brenners angebracht ist. Die Regulirung der Flamme ist derart eingerichtet, daſs der Zweck des Brenners, einen besonderen Verbrennungsofen ersetzen zu können, wohl erreicht sein dürfte.

Einen *Gasbrenner* mit automatischem Hahnverschluſs, durch welchen das Gas abgesperrt wird, sobald durch einen Zufall die Flamme erlischt, hat Pfeil (7) construirt.

Th. Fairley (8) berichtete über vergleichende Versuche mit *Gasbrennern*.

Eine neue *Gasgebläselampe* ist von T. Morrel (9) construirt worden.

Ein *Temperaturregulator* wurde von W. T. Richmond (10) beschrieben.

V. Neyreneuf (11) hat einen Apparat zusammengestellt, welcher den Einfluſs des *Gasniveau's* auf die Leuchtkraft zweier

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 62 (Ausz.), nach einem Bericht von L. Pebal. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1588. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 109 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 540 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 542 (Ausz.). — (6) Chem. News **48**, 2. — (7) Rep. anal. Chem. 1883, 376. — (8) Chem. News **47**, 110. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 73 (Ausz.); Chem. Centr. 1883, 364 (Ausz.). — (10) Am. Chem. J. **5**, 287. — (11) Ann. Phys. Beibl. **7**, 203 (Ausz.).

Flammen zeigt. Die Anwendung des Apparats ist aus der Beschreibung (Auszug) nicht ersichtlich.

L. G. de Saint-Martin (1) beschrieb eine praktische Form des *Gasometers* und die Anwendung von zwei mit einander verbundenen Gasometern zur Reinigung von Gasen. Zu diesem Zweck werden die Gase (sauerstoffhaltiger Stickstoff, kohlensäurehaltiges Kohlenoxyd) von dem einen Gasometer nach dem Passiren von Absorptionsröhren in den anderen übergeführt.

R. Galloway und Fr. J. O'Farrel (2) beschrieben die *Dampfanlage* für eine *Lal* [illegible] *nseinrichtung* mit Luftpumpe, Compressionspumpe und D [illegible] tung.

J. A. Kaiser (3) hat [illegible] *parate* für den Laboratoriumsgebrauch construirt: eine [illegible] ofen für Gasfeuerung, einen Ofen für geschlossene [illegible] hren, sowie Abdampf- und Trockenvorrichtungen.

E. Borgmann (4) beschrieb eine *Spritzflasche* für heifses Wasser.

H. Michaëlis (5) empfahl einen *Quecksilberverschlufs* an Stelle von Gummischlauchverbindungen zweier Glasröhren.

E. Hart (6) beschrieb einen aus zwei Glasröhren zusammengesetzten Hahn für chemische Apparate.

J. Sobieczky (7) beschrieb die Anfertigung eines *Hahns* für *Standflaschen* und *Aspiratoren*; derselbe läfst sich leicht aus Glasröhren und Stopfen zusammensetzen und gestattet eine genaue Regulirung.

De Rochas (8) beschrieb als *Flüssigkeitsmesser* einen schon von Hero construirten Apparat.

V. Meyer (9) beschrieb eine Art *Trichter* als Schutzvorrichtung abdampfender Flüssigkeiten vor Staub.

J. Bering (10) empfahl *Asbestpappeschalen* als Ersatz der Sandbäder und beschrieb ihre Herstellung.

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 377. — (2) Phil. Mag. [5] **16**, 408. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 414 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 60. — (5) Dingl. pol. J. **247**, 35. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1[illegible] 74 (Ausz.). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 229. — (8) Ann. [illegible] **7**, 489. — (9) Ber. 1883, 3000. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 18[illegible]

P. Julius (1) hat einen *Exsiccatoren-Aufsatz* beschrieben.

R. A. Lewis (2) hat das Ramsbottom'sche *Differentialanemometer* verbessert.

Apparate für *continuirliche Extraction* wurden von Wyndham R. Dunstan und F. W. Short (3), sowie von J. West-Knights (4) angegeben.

A. Gawalovski (5) hat einige Verbesserungen an *Extractionsapparaten* angebracht.

L. T. Thorne (6) gab einen *Apparat* an zur *fractionirten Destillation* unter vermindertem Druck. Derselbe gestattet ein Wechseln der Vorlage ohne Unterbrechung des Destillirens.

C. Winssinger (7) beschrieb ein *Siederohr* zur *fractionirten Destillation*, welches sich zum Fractioniren beliebig kleiner Flüssigkeitsquantitäten eignet; W. Städel (8) einen *Druckregulator* für Destillationen und *Siedepunkts*bestimmungen.

F. Simand (9) gab eine Neuerung an *Kühlapparaten* an, welche ermöglicht, aus einem Extractionsapparate das Lösungsmittel abzudestilliren, ohne den Kühler umzustellen. — Eine ganz ähnliche Modification von Liebig's Kühler wurde von W. A. Shenstone (10) beschrieben.

R. Richter (11) gab einen mit Wasserdampf heizbaren *Saugtrichter* an und eine Vorrichtung zum *Kühlen* von Sublimationsflächen.

F. P. Dunnington (12) veröffentlichte die Beschreibung einer *Filtrirwage* zum automatischen Auswaschen von Niederschlägen. Dieselbe ist so construirt, daſs das Waschwasser vollständig abtropft, bevor der Trichter sich von Neuem mit Wasser füllt.

E. E. Robinson (13) gab einen selbstthätigen *Filtrirapparat* an.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 525. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 371 (Ausz.). — (3) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 663. — (4) Dingl. pol. J. **248**, 370 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 528. — (6) Ber. 1883, 1327; Chem. Soc. J. **43**, 301. — (7) Ber. 1883, 2640. — (8) Ann. Phys. Beibl. **7**, 203. — (9) Dingl. pol. J. **248**, 463. — (10) Chem. Soc. J. **43**, 123. — (11) J. pr. Chem. [2] **28**, 309. — (12) Chem. News **48**, 222; Am. Chem. J. **4**, 476. — (13) Chem. News **48**, 262.

J. E. Foakes (1) beschrieb eine *Laboratoriums-Filterpresse* zum Filtriren sehr fein vertheilter Niederschläge.

A. Gawalovski (2) empfahl einen *Scheidetrichter* mit zwei über einander befindlichen Hähnen. Derselbe (3) gab einen *Fettbestimmungsapparat* an.

H. Vogel (4) verwandte zur *Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten* Trichter, welche über den Abdampfschalen aufgehängt werden und mit Saugapparaten in Verbindung sind.

L. Meyer (5) besprach die Construction von *Luftbädern*. Gleichförmigkeit der Temperatur im ganzen Raum ist dadurch zu erzielen, dafs nicht von unten, sondern nur von der Seite und von oben erhitzt wird und dafs ferner der zu erwärmende Raum nicht direct durch die Flamme erwärmt, sondern von den heifsen Verbrennungsgasen in dreifachen Schichten umströmt wird. Zur Verhütung von Temperaturänderungen mit der Zeit gab Er einen nach dem Princip von Andreae (6) construirten Regulator an.

H. Vogel (7) beschrieb Verbesserungen an *Wassertrockenschränken* durch Anbringung eines *Thermostaten* und eines *Maximalthermometers*, sowie ein *Wasserbad* zur *Zuckerbestimmung* mit Fehling'scher Lösung und eine *Standflasche* für destillirtes Wasser.

C. Klement (8) construirte ein *Wasserbad* mit constantem Niveau.

C. T. Pomeroy (9) beschrieb eine einfache Vorrichtung, um einem *Wasserbade* aus einem höher gelegenen Reservoir allmählich Wasser zuzuführen.

K. Abraham (10) gab eine *Bürette* für Flüssigkeiten an, welche Kautschuk angreifen.

H. von Jüptner (11) besprach die Handhabung der Bunte'schen *Gasbürette* (12).

(1) Chem. News **47**, 215. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 30. — (3) Daselbst. — (4) Rep. anal. Chem. **3**, 9. — (5) Ber. 1883, 1087. — (6) JB. f. 1878, 68. — (7) Rep. anal. Chem. 1883, 241. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 396. — (9) Separatabdruck, vgl. Am. Chem. J. **5**, Nr. 2. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 28. — (11) Chem. Centr. 1883, 358 (Ausz.); vgl. JB. f. 1882, 1281. — (12) JB. f. 1878, 1041.

A. Gawalovski (1) gab eine Modification des Erdmann'schen Schwimmers an.

Derselbe (2) hat Seine *Heberbürette* (3) verbessert.

A. Michaël (4) beschrieb einige *Vorlesungsapparate*, Modificationen der von Bunsen und A. W. Hofmann angegebenen Apparate für die quantitative Analyse von *Gasen*.

A. H. Elliot (5) und A. Brenemann (6) besprachen *Apparate* für *schnelle Gasanalyse*, bei welcher nur ein mäſsiger Grad von Genauigkeit verlangt wird.

Bünte (7) hat einen Apparat angegeben zur Bestimmung von *Ofengasen (Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd* und *Stickstoff)*.

A. G. Vernon Harcourt (8) lieſs sich einen *Apparat* patentiren zur *Bestimmung* des *Volumens* eines *Gases*, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen gemessen wird, bei den normalen Bedingungen.

P. Seidler (9) hat die Anzahl der *Gasentwickelungsapparate* (für Kohlensäure, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff) um einen neuen vermehrt.

Prohoroff (10) legte der chemischen Gesellschaft von Paris ein neues *Eudiometer* vor zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft. Ohne daſs Correctionen der Gasvolume für Druck und Temperatur nothwendig wären, sollen die Versuchsfehler 0,02 Proc. nicht überschreiten. Eine genaue Beschreibung des Apparats steht noch aus.

Th. Weyl (11) beschrieb einen Apparat zur Messung der *Sauerstoffausscheidung* grüner Gewächse.

J. Hertel (12) empfahl einen Apparat zur möglichst geruchlosen Darstellung von *Chlorwasser*.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 240 (Ausz.). — (2) Chem. Centr. 1883, 806. — (3) JB. f. 1870, 1065. — (4) Am. Chem. J. **5**, 353. — (5) Chem. News **48**, 189; N. Y. Acad. Ann. 1883, 372. — (6) Chem. News **48**, 156. — (7) Chem. News **47**, 227. — (8) Ber. 1883, 583 (Patent); vgl. JB. f. 1882, 1347. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 529. — (10) Bull. soc. chim. [2] **40**, 188. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 545 (Ausz.). — (12) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 689.

J. Taylor (1) stellte *Schwefelwasserstoffgas* dar durch Einleiten von Leuchtgas in siedenden Schwefel.

Einen *Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat* hat José R. de Luanco (2) angegeben.

In einem Berichte von F. Siemens (3) über *Gaserzeugung* finden sich die industriellen Apparate zur Darstellung von *Schwelgas* und *Wassergas* beschrieben.

A. Tschirikow (4) beschrieb einen Apparat zur Demonstration der Verbrennung von *Ammoniak* in *Sauerstoff* (5).

Einen Apparat zur volumetrischen Bestimmung von *Luft* in *Kohlensäure* hat J. Sohnke (6) angegeben.

Gélis (7) schrieb neuerdings über ein von Ihm construirtes *Sulfocarbometer* zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten (8).

J. A. Kaiser (9) hat von *Apparaten* zur Ausscheidung des *Arseniks* mit nachfolgender quantitativer Bestimmung Beschreibung und Zeichnungen geliefert.

Nach A. Gawalovski (10) läfst sich *Eisenvitriol* lange unverändert aufbewahren, wenn man eine mit *alkalischer Pyrogallussäurelösung* und Glaswolle halb gefüllte Eprouvette so in die Salzmasse steckt, dafs die Mündung hervorragt.

F. Simand (11) benutzt zur Aufbewahrung von *Chamäleonlösung* Flaschen, die mit schwarzem Lack angestrichen sind.

W. F. Lowe (12) beschrieb einen Apparat zum Auskochen von *Goldproben*.

A. Ehrenberg (13) hat einen neuen Apparat zur Prüfung des *Petroleums* auf Entflammbarkeit construirt.

Einen *Destillationsapparat* für *Alkoholbestimmungen* hat B. Landmann (14) beschrieben.

(1) Dingl. pol. J. **248**, 371 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 554 (Ausz.). — (3) Chem. Centr. 1883, 353. — (4) Ber. 1883, 1213 (Ausz.). — (5) Vgl. M. Rosenfeld, JB. f. 1881, 146. — (6) Chem. Centr. 1883, 354. — (7) Monit. scientif. [3] **13**, 869. — (8) Vgl. JB. f. 1882, 1282. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 478 (Ausz.). — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 33. — (11) Dingl. pol. J. **248**, 518. — (12) Chem. News **47**, 102. — (13) Chem. Centr. 1883, 781 (Ausz.). — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 394.

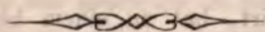
E. Allary (1) machte eine kurze Mittheilung über die Erleuchtung von *Saccharimetern* (Halbschattenapparat) mit Hülfe transparenten Papiers.

H. Landolt (2) behandelte in einer ausführlichen Veröffentlichung Neuerungen an *Polaristrobometern*, welche auf Seine Veranlassung von Schmidt und Hänsch angefertigt wurden. Die Verbesserungen sind mechanischer Art und beruhen hauptsächlich darauf, daſs an dem neuen Apparat ein doppeltes, horizontal liegendes Röhrengestell angebracht ist; es können durch einen Hebel abwechselnd zwei Polarisationsröhren in die Sehaxe des Instruments gebracht werden, von denen die eine zur Bestimmung des Nullpunkts, die andere als Wasserbadröhre dient. Betreffs der optischen Einrichtung des Apparats muſs auf die ausführliche Originalabhandlung und Abbildung verwiesen werden.

A. Gawalovski (3) benutzte zur Verzuckerung der *Stärke* eine *Druckflasche*, welche Er sich unter Verwendung einer gewöhnlichen Sodawasserflasche, deren Hals abgeschliffen und mit einer Metallfassung umgeben wird, herstellen lieſs.

W. H. Greene (4) beschrieb eine neue Form des *Ureometers* zur schnellen approximativen Bestimmung des Harnstoffs für klinische Zwecke.

(1) Bull. soc. chim. [2] **40**, 367. — (2) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1883, 121; Zeitschr. anal. Chem. 1883, 542 (Ausz.). — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 526. — (4) Compt. rend. **97**, 1141.



Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

W. Weldon (1) hat einen Vortrag gehalten über *neuere chemisch-technische Processe.*

Von dem Oberingenieur der *Wasserwerke Philadelphia's* ist ein umfangreicher Berricht (2) über die Thätigkeit dieses Instituts erschienen.

Trêves (3) empfiehlt zur Vermeidung von *Dampfkesselexplosionen,* vor Beginn des erneuten Anheizens am Morgen mittelst einer Pumpe Luft in den Kessel zu drücken, bis der Manometer der Pumpe einen geringen Ueberdruck gegenüber dem Manometer des Kessels zeigt.

Emmerich's Publikation (4) über die Verunreinigungen *der* Zwischendecken von *Wohnräumen* durch organische Substanzen, wie *Säge-* und *Hobelspähne, Gerberlohe, Häcksel, Spreu, Excremente, animalische* und *vegetabilische Abfallstoffe,* von A. Wagner (5) kritisirt, hat zu einem heftigen Streit (6) der Genannten geführt.

(1) Am. Chem. J. 4, 383. — (2) Annual Report of the chief engineer of the Philadelphia Water Departement for the year 1883 (380 Seiten). Philadelphia 1884. — (3) Compt. rend. 96, 1043. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 111. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 145. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 210, 257.

W. Siemens und A. K. Huntington (1) haben Ihren
ktrischen *Schmelzofen* (2) neuerdings eingehend beschrieben
l geben die Zeiten bis zum Eintritt des vollkommenen Schmel-
ıs der verschiedenen *Metalle* an.

K. Kraut (3) theilte die Resultate Seiner Untersuchung
ər die Veränderungen, welche das *Wasser* durch die Effluvien
· *Stafsfurter Industrie* erleidet, mit. Es sind Analysen des
ıssers der *Bode*, der *Saale*, sowie der *Elbe* bei Magdeburg
;eführt. Auf Grund dieser Analysen ist am linken Ufer der
ɔe, 32 Kilometer unterhalb der Einmündung der Saale, der
ıflufs der Stafsfurter Wässer noch wahrzunehmen. Das Chlor-
gnesium der Bode wird in der Saale und in der Elbe in
ılensaures Magnesium resp. unlösliches kieselsaures Magnesium
gesetzt.

Meidinger (4) besprach die Erzeugung von galvanischen
ɔderschlägen im Allgemeinen und speciell die *Vernickelung von*
ık. Letzteres Metall läfst sich schlecht direct vernickeln,
ıhalb es auch meist mit einer Kupferschicht überzogen und
ın erst vernickelt wurde. Er hat gefunden, dafs ein ver-
windend geringer *Quecksilber*überzug auf Zink die Vernicke-
g desselben ungemein erleichtert; das so vernickelte Metall
d aber bei nicht ganz sorgfältiger Amalgamation leicht
ıchig, spröde. Bei directer Vernickelung des Zinks ist ein
rker Strom nothwendig, da bei schwachem Strome die
ımische Wirkung des ersteren auf die Flüssigkeit in den Vor-
grund tritt. Bei schwach amalgamirtem Zink gelingt es selbst
: sehr schwachen Strömen, einen guten Ueberzug zu erhalten.

Aus einem Berichte in Dingler's Journal über die Her-
llung von *Aluminium* (5) ist Folgendes hervorzuheben. In
lindres wird beinahe das gesammte in den Handel kommende
ıminium dargestellt; das nöthige Natrium wird daselbst in
licher Weise, das *Chloraluminium-Chlornatrium* durch Er-

(1) Ann. chim. phys. [5] **30**, 465. — (2) JB. f. 1882, 1353. — (3) Chem.
: Ind. J. **2**, 365. — (4) Dingl. pol. J. **249**, 90; Chem. Centr. 1883,
(Ausz.). — (5) Dingl. pol. J. **249**, 86.

hitzen von Thonerde, Kohle und Seesalz, im Chlorstrome, gewonnen. Die Verschmelzung geschieht unter Zusatz von Kryolith als Flufsmittel in Flammenöfen. In den „Aluminium Crown Metal Works“ zu Hollywood wird das *Chloraluminium-Chlornatriumdoppelsalz* durch Glühen von *Bauxit* mit Soda, Zersetzen des gebildeten Aluminates mit Kohlensäure und Erhitzen des Rückstandes mit Kohle im Chlorstrome gewonnen. — J. Morris will direct *Aluminium* durch Behandeln eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohle im Kohlensäurestrome erzeugen. Mit Holzkohle und Lampenrufs versetzte Choraluminiumlösung wird eingedampft und werden aus dem Rückstand Kugeln formirt, welche, getrocknet, zur Vertreibung der letzten Spur Chlor in Röhren mit Wasserdampf zu behandeln sind. Hierauf wird bei mäfsiger Rothgluth im Kohlensäurestrome erhitzt und soll hierbei das entstehende Kohlenoxydgas die Thonerde reduciren. Das als Schwamm zurückbleibende *Aluminium* wird dann durch entsprechende Behandlung in compacte Form gebracht.

W. Weldon besprach in einem Aufsatz (1) die vorgeschlagenen Methoden zur Gewinnung von *Aluminium* und kommt zu dem Schlusse, dafs keine derselben technisch einen gröfseren Werth besitzen würde, als die von Deville seiner Zeit angegebene.

Der unten angeführten Quelle (2) nach ist es Webster gelungen, eine wesentliche Verbesserung in der Fabrikationsmethode von *Aluminium* dadurch zu erhalten, dafs Derselbe, die umständliche Fällung von *Thonerdehydroxyd* umgehend, die zu diesem Behufe nöthige Thonerde durch Calciniren eines innigen Gemenges von Alaun und Theer gewinnt. Das Calcinationsproduct wird mit geprefster Luft und Wasserdampf behandelt und schliefslich mit Wasser ausgelaugt und getrocknet; die so erhaltene Thonerde ist dann direct zur Erzeugung von *Chloraluminium* zu verwenden.

(1) Monit. scientif. [3] 12, 1128; Chem. Soc. Ind. J. 2, 368. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 279; Dingl. pol. J. 249, 86.

Von F. A. Reinecken und L. Poensgen (1) ist ein 'erfahren zur *Wiedergewinnung von Zinn aus Metallabfällen* eschrieben worden; danach werden die Abfälle mit einer eifsen Lösung von *Bleioxyd* in Kali- oder Natronlauge behandelt, odurch das Zinn als zinnsaures Natron in Lösung geht, wähnd das Blei schwammig abgeschieden wird. Das zinnsaure atron kann direct durch Eindampfen gewonnen werden, oder wird in dessen Lösung Kohlensäure eingetrieben, das Zinn s Oxyd gewonnen und die gebildete Sodalösung mittelst Kalk Aetzlauge verwandelt; das ausgeschiedene Blei wird durch rhitzen wieder in Bleioxyd übergeführt.

In einer Reihe von Aufsätzen (2) über *Neuerungen im Eisenittenwesen* sind gröfstentheils technisch wichtige Verbesserungen Apparaten für die Eisenindustrie angeführt. Hier soll daraus ur Folgendes erwähnt werden. Zur Herstellung von *basischem utter* für Bessemerbirnen werden gegenwärtig nach dem Becht des „Génie civil" nicht mehr die früheren Dolomitziegel erwendet, sondern für diesen Zweck Ziegel aus einer Mischung on gebranntem Dolomit mit Theer in Anwendung gebracht, eren genaue Herstellung beschrieben wird. Im Stahlwerke Rothe Erde" bei Aachen wird nur der untere Theil der Besseerbirnen mit basischem Futter versehen, der obere Theil jedoch it sauren Steinen ausgemauert und die Mündung wieder aus asischen Ziegeln gebildet. Der dort verwendete *Dolomit* enthält 3 Proc. Silicium, 4 Proc. Eisenoxyd und Thonerde. — in Vorschlag H. Wedding's geht dahin, ein Material für en *Flammofen-Flufseisenprocefs* aus *Roheisen* mittleren Phoshorgehaltes ohne eine Oxydationsarbeit zu gewinnen; die keinen Absatz findenden Roheisenmarken mittleren Phosphorgehaltes ollen im flüssigen Zustand längere Zeit stehen bleiben, wourch eine Trennung in reineres obenstehendes und unreineres untenstehendes Eisen erfolgt. Das reinere Eisen wird abgezapft, die Eisenmutterlauge für den Bessemerprocefs oder zum

...gl. pol. J. 24[illegible] (2) Dingl. pol. J. 247, 327; 348, 498;

Gusse verwendet. — G. Rocoeur hat ein Patent auf die Gewinnung von *Phosphor* aus *phosphorhaltigen Schlacken* genommen; die Schlacken sollen zuerst einem reducirenden Schmelzen in einem Schachtofen unter Zusatz von Kieselsäure (bis 30 und 40 Proc., wenn dieselbe nicht schon vorhanden ist) unterworfen werden, wobei die Temperatur möglichst hoch gehalten werden soll. Das Product, eine phosphorreiche Legirung, wird in Wasser abgestochen und die erhaltenen Granalien unter Druck und Erwärmung in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst. Die sich entwickelnden Gase werden zum Heizen verwendet und die bei der Verbrennung entstandenen Producte condensirt und abgelassen. Die so erhaltene verdünnte Phosphorsäure wird durch Eindampfen concentrirt. In den rückständigen Lösungen von Eisen und Mangan ist noch etwas Phosphor vorhanden; zur Ausfällung der Oxyde dieser Metalle werden Kalk, titrirter kohlensaurer Kalk, oder am besten die fein gepulverten Schlacken des basischen Bessemerprocesses verwendet. Man erhält so den Phosphor als basisches Eisenphosphat neben den Hydroxyden des Eisens und Mangans. Der Niederschlag soll nun mit schwefels. Kali geschmolzen und aus der Schmelze durch Wasser *phosphors. Kali* entzogen werden; aus letzterer Lösung wird schliefslich die *Phosphorsäure* mittelst Kalk niedergeschlagen.

Bull (1) gab folgendes *Verfahren der directen Eisenerzeugung* an. In einem besonders construirten Gebläseschachtofen werden die Eisenerze gemengt mit Zuschlagekalk durch ein überhitztes Gemenge von Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas, welches aufserhalb des Ofens erzeugt wird, also ohne Anwendung von festem Kohlenstoff reducirt. Die Vorbereitung der Erze und des Zuschlages wird in einem dafür hergestellten Apparat über der Gicht des Schachtofens vorgenommen; das Gasgemenge wird durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen oder Koakes gewonnen.

(1) Dingl. pol. J. **248**, 287.

In einer längeren Publikation theilt Finkener (1) die Resultate Seiner durch Versuche unterstützten Studien über den basischen Procefs der *Entphosphorung des Roheisens* mit. Beim Einblasen der Luft in die Bessemerbirne nimmt danach zuerst der Gehalt an *Silicium* und *Mangan*, dann erst jener an *Kohlenstoff* und schliefslich der an *Phosphor* und Mangan (wenn letzteres nicht bereits mit dem Silicium verschwunden ist) ab. Die Abscheidung dieser Körper als Oxyde geschieht nur dann, wenn die entstehenden Verbindungen nicht wesentlich auf einander einwirken. Der *Kohlenstoff* entweicht wesentlich als Kohlenoxydgas, mit geringem Gehalte an Kohlendioxyd. Die Abwesenheit von Kohlendioxyd ist nur bei stark kohlehaltigem Eisen zu constatiren. Der Phosphor wird zu Phosphorsäure oxydirt, welche sich mit dem in entsprechender Menge bildenden Eisenoxydul verbindet; Silicium geht in entsprechender Weise als *kiesels. Eisen* oder *Manganoxydul* (1 Mol. Kieselsäure auf 1 At. Eisen oder Mangan) in die Schlacke. Das Siliciumeisen schützt den Kohlenstoff vor Oxydation, indem es das allenfalls gebildete Kohlenoxyd unter Bildung von *Kohleneisen* und *Kieselsäure* (Silicat) zersetzt. Ebenso verändert das *Siliciumeisen* das normale kiesels. Eisenoxydul unter Bildung von *saurem kiesels. Eisenoxydul* und Abscheidung von Eisen. Auch das leicht reducirbare *phosphors. Eisenoxydul* wird von Siliciumeisen zu Silicat und *Phosphor*metall umgesetzt, wodurch erklärlich wird, dafs so lange Silicium vorhanden ist der Phosphorgehalt nicht abnimmt. Ebenso schützt Mangan das Eisen vor Oxydation und ist somit das anfängliche Hauptproduct der Oxydation *zweifach-kiesels. Manganoxydul.* Ist alles Silicium verschwunden, so tritt Kohlenoxyd mit wachsenden Mengen von Kohlendioxyd auf, das sich bildende *phosphors. Manganoxydul* wird noch zum gröfsten Theil durch das Kohleneisen reducirt. Zum Schlusse tritt endlich *phosphors. Manganoxydul* resp. phosphors. Eisenoxydul auf. Der Schwefelgehalt wird während des ganzen Processes nicht wesent-

(1) Dingl. pol. J. **249**, 264; Mittheilungen aus der techn. Versuchsstation zu Berlin 1883, 29.

lich alterirt. Nach Zusatz von Spiegeleisen nimmt der Phosphorgehalt des Eisens wieder zu. Finkener führte ferner Analysen von *basischen* und *sauren Futtern*, von *Schlacken*, von verwendetem *Roheisen* und erhaltenem *Stahl* an und giebt Tabellen über den procentualen Gehalt des *Eisens* an *Kohlenstoff*, *Silicium* und *Mangan* während des Processes. Die verlaufenden Reactionen veranschaulicht Er durch folgende Gleichungen:

$$2\,FeO + Si = SiO_2 + Fe_2;\quad FeO + Mn = MnO + Fe;$$
$$8\,FeO + 2\,P = Fe_3P_2O_8 + 5\,Fe;\quad Fe_3P_2O_8 + 8\,C = 8\,CO + Fe_3 + P_2;$$
$$Fe_3P_2O_8 + 4\,Si = 4\,SiO_2 + P_2 + Fe_3.$$

J. E. Stead (1) hat einen sehr interessanten Vortrag über den *Bessemer Convertor*, sowie über den in demselben ausgeführten sauren und basischen Procefs gehalten. Besonders nach dem letztgenannten Procefs werden jetzt in Cleveland enorme Mengen von Roheisen in vorzüglichen *Stahl* verwandelt. Derselbe macht Angaben über die Zusammensetzung der *Futter* bei beiden Processen, über die verwendeten Eisen und erhaltenen Stahlsorten, sowie über die verhältnifsmäfsigen Mengen von Kohlenstoff, Silicium, Mangen, Phosphor und Schwefel in gewissen Zeitintervallen während des Processes. Das *Futter* des gewöhnlichen *Bessemer Convertors* besteht aus:

	Sheffield Ganister (feuerfester Thon) I.	II.	In guter Mischung III.	
Kieselsäure	85,0	92,0	91,2	Proc.
Thonerde	4,0	8,0	6,0	„
Eisenoxyd	1,5	2,5	1,7	„
Kalk	0,1	0,3	0,25	„
Magnesia	0,3	0,5	0,25	„
Kali	0,2	0,6	0,38	„
Natron	0,3	0,4	0,32	„

Beim *basischen* Processe besitzt die *Ausfütterung* folgende Zusammensetzung:

Kalk	49,91	Proc.
Magnesia	30,72	„
Thonerde	4,50	„
Eisenoxyd	3,46	„
Kieselsäure	11,41	„

(1) Chem. News 47, 159.

Dieses Futter wird aus gebranntem Magnesiakalkstein mit 10 Proc. wasserfreiem Theer angemacht. Das beim *sauren* Procefs verwendete *Eisen* zeigt folgende Zusammensetzung :

	Vor 15 Jahren :	Beim heutigen sauren Verfahren :
Kohlenstoff	3,5 bis 4,0 Proc.	3,0 bis 4,0 Proc.
Mangan	0,1 „ 1,0 „	0,1 „ 1,0 „
Silicium	2,0 „ 3,0 „	2,0 „ 3,0 „
Schwefel	0,01 „ 0,05 „	0,05 „ 0,15 „
Phosphor	0,03 „ 0,10 „	0,03 „ 0,10 „

In der Zeit von 20 bis 25 Minuten nach dem Anlassen des Gebläses wird das Metall successiv vom Kohlenstoff und Silicium befreit :

	Beim Anlassen :	Nach				
		5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
Kohlenstoff	3,5 Proc.	3,6 Proc.	3,3 Proc.	3,25 Proc.	2,0 Proc.	Spur
Silicium	2,25 „	1,0 „	0,5 „	0,2 „	0,1 „	Spur
Mangan	1,00 „	0,35 „	0,2 „	Spur	—	—

Siliciumroheisen verhielt sich folgendermafsen :

	Beim Anlassen :	Nach				
		5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
Kohlenstoff	3,5 Proc.	3,6 Proc.	3,3 Proc.	2,5 Proc.	1,0 Proc.	Spur
Silicium	3,0 „	1,75 „	0,25 „	0,9 „	0,7 „	0,5 Proc.
Mangan	0,75 „	0,25 „	Spur	—	—	—

Zum *basischen Procefs* verwendete *Eisensorten* enthalten :

	I.	II.
Kohlenstoff	3,35 Proc.	3,50 Proc.
Mangan	0,60 „	1,00 „
Silicium	1,30 „	1,00 „
Schwefel	0,15 „	0,12 „
Phosphor	1,75 „	2,75 „

Während des Einblasens der Luft verschwinden die einzelnen Bestandtheile wie folgt :

	Beim Anlassen :	Nach			
		5 Min.	10 Min.	15 Min.	18 Min.
Kohlenstoff	3,50 Proc.	3,55 Proc.	2,35 Proc.	0,07 Proc.	Spur
Silicium	1,50 „	0,50 „	0,09 „	Spur	—
Mangan	0,71 „	0,56 „	0,27 „	0,12 „	Spur
Phosphor	1,57 „	1,60 „	1,43 „	1,22 „	0,08 Proc.
Schwefel	0,16 „	0,14 „	0,13 „	0,12 „	0,10 „

Derselbe hat die beim *basischen Procefs* verlaufenden Reactionen durch folgende sechs Gleichungen ausgedrückt :

1) Luft + Fe = FeO + N; 2) 2 FeO + Si = SiO_2 + Fe_2; 3) FeO + Mn = MnO + Fe; 4) 6 FeO + 2 P = FeO . P_2O_5 + 5 Fe; 5) FeO . P_2O_5 + 6 C = Fe + P_2 + 6 CO; 6) FeO . P_2O_5 + 3 Si = 3 SiO_2 + P_2 + Fe. Somit kann eine Entfernung des *Phosphors* erst dann stattfinden, wenn die ganze Quantität an *Kohlenstoff* und *Silicium* verschwunden ist, oder wenn Luft auf die Oberfläche des Metalles streicht und gleichzeitig etwas Kalk zur Bindung der Phosphor- und Kieselsäure vorhanden ist. — Zur Beseitigung des im Bade enthaltenen Sauerstoffes wird gegen Beendigung nach E. W. Richard's Vorschlage siliciumhaltiges *Hämatit-Roheisen* hinzugefügt. Beim sauren Bessemerprocefs werden 92 Proc., beim basischen 85 Proc. der Beschickung an Metall gewonnen. Die Zusammensetzung des Stahles, nach beiden Methoden gewonnen, ist eine ähnliche.

Im *Chemischen Centralblatt* (1) ist der *basische Bessemerprocefs* besprochen.

Nach S. Kern (2) wird in Rufsland ein vorzüglicher *Gufsstahl* nach folgendem Verfahren erzeugt. 80 Pfund Eisen, enthaltend 0,10 Proc. Kohlenstoff, 2 Pfund Siliciumroheisen, enthaltend 6,5 Proc. Silicium, und 0,5 Pfund *Ferromangan*, enthaltend 75 Proc. Mangan, werden mit dem nöthigen Zuschlage 15 Minuten im Ofen geschmolzen. Der Zuschlag besteht aus finländischem calcinirtem und gepulvertem Quarz, welcher mit 2 bis 3 Proc. Leimwasser oder Mehl angeteigt, nöthigenfalls mit etwas Graphit versetzt wird.

Derselbe (3) untersuchte einen *russischen basischen Stahl*. Die Analyse ergab :

Kohlenstoff	0,10 Proc.
Mangan	0,43 „
Phosphor	0,02 „
Schwefel	0,02 „
Silicium	Spur
Kupfer	keines.

(1) Chem. Centr. 1883, 395 (Ausz.). — (2) Chem. News 47, 123. — (3) Chem. News 48, 2.

Nach L. Stoltzer (1) sind in einem schwedischen Cementstahl *Krystalle von Stahl* gefunden worden, welche nach der von Descloizeaux ausgeführten Bestimmung dem hexagonalen Systeme angehören und unzweifelhaft verschieden von Krystallen des Gufseisens oder *Eisens* sind.

Ch. Roberts (2) giebt einen Ueberblick über die in früheren Zeiten herrschenden Anschauungen über die Vorgänge beim *Härten und Anlassen des Stahls.*

A. Jouglet (3) bespricht in kurzen Worten die wichtigsten Entdeckungen in der *Stahl- und Eisenfabrikation* während der letzten drei Decennien.

Ein längerer Artikel von F. Kupelwieser (4) über die *neueren Fabrikationsmethoden von Eisen und Stahl*, sowie über die Qualitätseigenschaften und über die Erprobung dieser Materialien, enthält aufser einer historischen Zusammenstellung nur technisch Wichtiges.

R. Ackermann und Särnström (5) haben weitläufige Versuche über die *Reduction von Eisenoxyden durch Kohlenoxydgas* angestellt. Nach den Resultaten dieser Versuche wird *Eisenoxyd* sehr leicht schon bei relativ niederer Temperatur (300 bis 450°), selbst bei Gegenwart von Kohlensäure zu *Magnetit* Fe_3O_4 reducirt, während *Eisenoxydul* seinen Sauerstoff fester gebunden enthält. *Magnetit* wird erst bei 850 bis 950° durch Kohlenoxydgas reducirt, vorausgesetzt, dafs das Verhältnifs der Kohlensäure und des Kohlenoxyds das Verhältnifs in Raumtheilen 2,6 : 1 nicht übersteigt; bei dem Verhältnisse dieser beiden Gase von 3 : 1, wird Magnetit selbst bei 900° nicht reducirt. Eisenoxydul wird jedoch bei 850° leicht reducirt, selbst mit Kohlenoxydgas von 40 Proc. Kohlensäuregehalt. Bei langsamer Steigerung der Temperatur bis 400°, während der Reduction, lagert sich viel Kohlenstoff ab; bei raschem Erhitzen auf 850 bis 900° tritt eine Abscheidung von Kohlenstoff nicht ein.

(1) Compt. rend. **96**, 490. — (2) Chem. News **47**, 195. — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 589. — (4) Dingl. pol. J. **250**, 37. — (5) Dingl. pol. J. **248**, 291; Chem. Centr. 1883, 203; Berg. Hütt. Ztg. 1883, 16.

Dieselben berechnen aus diesen Resultaten den Kohlenbedarf bei rationellem Hochofengange.

Gruner (1) hat die Oxydirbarkeit verschiedener *Eisensorten* durch die Einwirkung von feuchter Luft, des Meerwassers und von angesäuertem Wasser studirt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Der feuchten Luft ausgesetzt wird *Chromstahl* am meisten, gewöhnlicher *Stahl* weniger und *Wolframstahl* am wenigsten angegriffen; unter demselben Einflusse wird *graues Gufseisen* stärker als *Spiegeleisen*, beide aber in bedeutend geringerem Mafse als *Stahl* und *Schmiedeeisen* angegriffen. Das sich wie angesäuertes Wasser verhaltende Meerwasser greift *Spiegeleisen* am stärksten, *graues Gufseisen* schwächer und *Stahl* am schwächsten an; unter den Stahlsorten selbst wird durch Meerwasser gehärteter Stahl weniger als wieder angelassener Stahl, die weichen Stahlsorten weniger als *Mangan-* und *Chromstahl* und *Wolframstahl* weniger als gewöhnlicher Stahl angegriffen. Angesäuertes Wasser verhält sich ebenso wie Meerwasser, mit der einzigen Ausnahme, dafs *graues Gufseisen* viel stärker als *Spiegeleisen* angegriffen wird.

M. Thidlier (2) hat durch Wiederholung eines von Laurent Cely patentirten Verfahrens, *Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsen, Stickstoff, Kohlenstoff* u. s. w. mittelst feuchten Wasserstoffs dem *Eisen* zu entziehen, gefunden, dafs beim Erhitzen von unreinem Roheisen in einer Porcellanröhre zur Rothgluth, im feuchten Wasserstoffstrom, sich in der vorgelegten Kupfersulfatlösung *Schwefelkupfer, Phosphorkupfer, Kieselsäure* u. s. w. abscheiden; geschieht das Erhitzen im trockenen Wasserstoffgase, so wird blofs der Kohlenstoff angegriffen und derselbe theils als Kohlenwasserstoff entführt, theils in gleichmäfsiger Weise durch die Masse des Eisens hindurch vertheilt; so konnten hämmerbares *Gufseisen* oder grober *Stahl* in feinen *Werkzeugstahl* verwandelt werden.

Aus einem Aufsatz „Untersuchung von *Eisen und Stahl*" in Dingler's Journal (3) ist Folgendes zu entnehmen. — F. A.

(1) Compt. rend. **96**, 195. — (2) Ber. 1883, 784 (Ausz.). — (3) Dingl. pol. J. **248**, 213; **250**, 413.

l und W. Deering (1) haben aus einem kalt gewalzten, Proc. Kohlenstoff enthaltenden *Stahl*stabe Platten getten; nach dem Härten zeigten dieselben einen Gehalt von Proc. Kohlenstoff, nach dem Anlassen einen solchen von bis 0,86 Proc. Beim Lösen dieser Platten in verdünnter äure hinterliefsen die ursprünglichen Platten 0,096 Proc., gehärteten 0,035 Proc. und die angelassenen 0,052 Proc. ı Kohlenstoff. Bei der Einwirkung einer Lösung von 99 g ımdichromat und 90 g Schwefelsäure in einem Liter Wasser sich der ursprüngliche Stahl rasch unter Zurücklassung von arzen magnetischen Flittern, welche aus 1,039 Proc. Kohlen- und 5,87 Proc. Eisen bestanden; angelassener Stahl, der in diesem Lösungsmittel langsam löste, hinterliefs 0,830 Proc. enstoff und 4,74 Proc. Eisen; der gehärtete Stahl in dern Weise behandelt, hinterliefs 0,178 Proc. Kohlenstoff und Proc. Eisen; diese Verhältnifszahlen entsprechen der Formel 6. In ähnlicher Weise in Lösung gebracht hinterläfst *ntstahl* 13,25 Proc. Eisencarbid (1 Atom Kohlenstoff auf Atome Eisen). Schwächere Chromsäurelösungen hintern mehr, stärkere weniger *Eisencarbid*. Im kalt gewalzten im angelassenen Stahl ist der Kohlenstoff wahrscheinlich *isencarbid* Fe_3C vorhanden. — G. Zabudsky (2) bestimmte *Kohlenstoff* im *Gufseisen* oder *Stahl*, indem Er 1 g fein zeres Eisen und 20 g eines Gemenges von gleichen Theilen ersulfat und Chlornatrium mit Wasser anteigt und sehr fein ibt; die Masse wird dann in ein Glas gebracht, mit Eisenidlösung nachgespült und unter späterem Zusatz von Salz- schwach erwärmt; der Kohlenstoff wird dann auf einem stfilter gesammelt und wie üblich behandelt. — V. Egz (3) gab weitere Details über Seine (4) *colorimetrische mmung* des *Kohlenstoff*gehaltes im *Eisen* an. — E. Raid (5) bestimmt das *Mangan* im *Eisen*, *Stahl* oder *Ferro-*

l) Chem. Soc. J. **2**, 303. — (2) J. d. russ.-chem. Ges. 1883, 410. — erg. Hütt. Ztg. 1883, 435. — (4) JB. f. 1868, 853; f. 1869, 577; f. 989. — (5) Revue universelle 1883, **13**, 460.

mangan in der Art, dafs Er die in Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,20) gelöste Probe mit chlors. Kalium und Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,40) versetzt und bis zur Entfernung des überschüssigen Chlors kocht; das gefällte Mangandioxyd wird mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung von Ferrosulfat behandelt und das unangegriffene Ferrosulfat in üblicher Weise mit Chamäleon titrirt. In der vom Mangandioxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure bestimmt werden. — Eine von G. C. Stone (1) benutzte Methode der Bestimmung des *Mangans* im *Eisen* unterscheidet sich von sonst üblichen nur dadurch, dafs das Mangandioxyd mit Normaloxalsäure und Chamäleon bestimmt wird. — Troilius (2) bestimmt das *Mangan* im *Eisen* durch Lösen der Probe in Salzsäure, Verdampfen der Lösung, abermaliges Lösen in Salpetersäure und Oxydiren mit chlors. Kali; der entstandene Niederschlag wird gesammelt, in concentrirter Salzsäure gelöst, das Chlor verjagt und etwas Eisen als basisches Acetat gefällt; die mit Ammoniak stark übersättigte Lösung wird dann mit Brom versetzt, der Niederschlag gesammelt und als Mn_3O_4 gewogen. — Nach T. Morell bestimmt man das *Eisen* durch Lösen der Probe zu Eisenchlorid (wobei jede Spur Chlor sowie andere, Jod aus Jodkalium freimachende Körper sorgfältig entfernt werden müssen), Hinzufügen von überschüssigem Jodkalium und einer gewogenen Menge Quecksilber; man arbeitet in einer Kohlensäureatmosphäre unter Schütteln, bis die Lösung farblos geworden ist, giefst dann von dem Quecksilber ab, spült nach und wägt das getrocknete Quecksilber zurück. Der Gewichtsverlust an letzterem wird nach den Gleichungen: $Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$ und $Hg + J_2 = HgJ_2$, auf Eisen umgerechnet. — A. Tann (3) giebt zwei Bestimmungsmethoden des *Phosphors* im *Eisen* mittelst *molybdäns. Ammon* an, welche nichts wesentlich Neues enthalten. — V. Eggertz (4)

(1) Engineering a. Mining J. 1883, **35**, 318. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1883, 255. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 1883, 333. — (4) Berg. Hütt. Ztg. 1883, 358.

vertheidigte in einem längeren Aufsatze Sein (1) Verfahren der *Phosphorbestimmung* im Eisen.

E. F. Dürre (2) behandelte in einem Aufsatze die Wärmeverhältnisse des *Hochofenbetriebes.*

J. v. Ehrenwerth (3) empfiehlt auf Grund theoretischer Speculationen, die *Hochofengase* mittelst Passiren derselben durch erhitzte, mit Kohlen gefüllte Schachtöfen zu *regeneriren.* Da diese regenerirten Gase in Folge des hohen Kohlenoxydgehaltes ein werthvolles Brennmaterial für hohe Temperaturen liefern müssen, sind dieselben besonders für den „Martinprocefs" zu empfehlen.

A. D. Carnot und Richard (4) analysirten blaue durchscheinende Krystalle einer basischen *Schlacke* von Joeuf und fanden für dieselben folgende, einem *Calciumsilicophosphate* entsprechende Zusammensetzung :

Phosphorsäure	29,65	Proc.
Kieselsäure	12,42	„
Thonerde	2,76	„
Kalk	53,20	„
Magnesia	Spur	
Eisenoxydul	1,80	„
Manganoxyd	Spur	

Nach G. Hilgenstock (5) zeigen die mitunter in der *Schlacke,* beim basischen Procefs, in Hörde erhaltenen *Krystalle* die Zusammensetzung $Ca_4P_2O_9$, entsprechend einem Gehalte von 61,10 Proc. Kalk und 38,14 Proc. Phosphorsäure.

W. P. Bake (6) berichtete über die *Metallurgie des Nickels* in den vereinigten Staaten von Nordamerika. Auf diese Mittheilung kann hier nur verwiesen werden.

Aus einem Berichte über Neuerungen im Hüttenwesen (7) ist hier nur Folgendes hervorzuheben. — J. Binon empfiehlt behufs Verhüttung der Beschickungen in *Zinköfen*, diesel-

(1) JB. f. 1880, 1158. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 122. — (3) Chem. Centr. 1883, 783 (Ausz.). — (4) Dingl. pol. J. **250**, 330 (Ausz.). — (5) Dingl. pol. J. **250**, 330 (Ausz.). — (6) Chem. News **48**, 87. — (7) Dingl. pol. J. **250**, 79, 123.

ben in stark geprefsten Stücken einzuführen. — Nach T. Egleston wirkt die Anwesenheit von *Tellur* im *Kupfer* sehr schädlich auf die Beschaffenheit des letzteren, indem solches Kupfer, besonders beim Walzen, rissig wird. Derselbe gab auch Analysen von *Kupferstein, Schwarzkupfer* und *raffinirtem Kupfer* an. Die Tellurgehalte dieser analysirten Materialien waren folgende :

Kupferstein	0,12 Proc.
Schwarzkupfer I . .	0,093 „
Schwarzkupfer II . .	0,097 „
Raffinirtes Kupfer . .	0,083 „

P. Manches berichtete über die Behandlung des *Kupfersteines* in der *Bessemerbirne.* — P. Johnsson machte den Vorschlag, zur Verhüttung schwefelhaltiger *Kupfererze*, dieselben in einem Raschette- oder Pilz-Mansfelderofen niederzuschmelzen und das Product in einem Siemensschen Ofen auf *Schwarzkupfer* zu verarbeiten.— In der ersten Nummer der „Allgemeinen metallurgischen Zeitung“ 1883 ist eine Uebersicht über die Verarbeitung der *Riotintokiese* gegeben. — Nach E. Cumenge und R. Wimmer können dem „Dötsch-Procefs“ Kiese von etwa 2,68 Proc. durchschnittlichem Kupfergehalt ohne vorhergehende Röstung unterworfen werden. In den Kiesen ist das Kupfer als *Kupfersulfid* und *Kupfersulfür* enthalten; werden dieselben mit Eisenchloridlösung (oder einer mit Kochsalz versetzten Lösung von schwefels. Eisenoxyd) behandelt, so finden folgende Umsetzungen statt : $CuS + Fe_2Cl_6 = 2\,FeCl_2 + CuCl_2 + S$, und $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2\,FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$. Das Eisenchlorid greift vorzugsweise die Kupfersulfüre an und der Eisenkies bleibt nahezu unverändert; aus den Chlorkupferlösungen wird dann das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen. Die entkupferte Lauge enthält noch per 1 cbm 20 g Kupfer und wird, nachdem das darin enthaltene Eisenchlorür mittelst Chlor wieder in Eisenchlorid übergeführt wurde, zur erneuten Extraction von Erzen verwendet. Das Chlor wird hierzu durch Glühen eines Gemenges von Seesalz mit schwefels. Eisenoxydul bei Luftzutritt hergestellt, wobei der Procefs nach der Gleichung : $2\,FeSO_4$

+ 4 NaCl + 3 O = Fe_2O_3 + 2 Na_2SO_4 + 2 Cl_2 verläuft. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes *Cement-Kupfer* hatte einen Gehalt von 51,90 Proc. Cu, 2,35 Proc. Ag, 4,95 Proc. Bi und 7 Proc. Fe. — R. Helmhacker besprach ausführlich die verschiedenen *Antimonhüttenprocesse*.

B. Rösing (1) suchte das bei der Zerlegung einer *Chlorsilber-Chlornatriumlösung* durch den elektrischen Strom frei werdende *Chlor* zur Aufschliefsung anderer *Mineralien*, speciell von *Kupferkies*, zu verwenden. Er hat hierzu einen *Apparat* construirt, welcher gestattet, beliebige Mengen solcher Mineralien aufzuschliefsen, wenn nur die Vorsicht gebraucht wird, dafs stets genügende Mengen von Chlornatrium zugegen sind. Die Schwefelmetalle gehen bei dieser Operation zunächst in Chlormetalle und Sulfate über, welche letztere mit Chlornatrium sich weiter zu Chlormetallen und Natriumsulfat umsetzen. Die Chlormetalle werden dann stets wieder in Metall und freies Chlor zerlegt, wonach dieses neue Quantitäten des Minerales aufschliefsen kann.

L. Gruner (2) berichtete über die *Kupfergewinnung im Bessemer-Convertor*. Danach sind schon im Jahre 1867 von russischen Ingenieuren und im Jahre 1877 von J. Holway (3) Versuche ausgeführt worden, den Kupferstein in der Bessemerbirne auf Kupfer zu verarbeiten, jedoch stets mit schlechtem Erfolge. — P. Manhés ist es gelungen, durch geringfügige Abänderung der Gebläsevorrichtung in der Bessemerbirne mit vollkommen gutem Resultate Kupfer zu gewinnen; alle fremden Bestandtheile des Kupfersteins werden mit dem Schwefel und Eisen desselben oxydirt und gehen in die Schlacke. Der Procefs verläuft ganz analog dem gewöhnlichen Bessemerprocefs für Eisen. Das erhaltene Kupfer enthält höchstens 1 bis 1,5 Proc. fremde Bestandtheile. Die ganze Kupfergewinnung wird durch diesen Procefs auf drei Operationen : das Verschmelzen

(1) Chem. Centr. 1883, 807 (Ausz.). — (2) Ann. min. [8] **3**, 429. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 1105 und 1090.

der Erze, das Umschmelzen des Steines und die Ueberführung des Steines in Kupfer im Convertor, beschränkt.

G. T. Lewis (1) verarbeitet den aus *Bleiglanzen* sich entwickelnden *Bleirauch* auf *Bleiglätte* oder *Mennige*, indem Er denselben mit Soda oder Aetznatron gemischt röstet oder mit Soda- oder Aetznatronlösungen kocht; durch Auswaschen des Röstproductes resp. des Niederschlages entfernt man Natriumsulfat, Natriumsulfit, sowie die arsen- oder antimonhaltigen Natriumverbindungen; Zinkverbindungen werden mittelst Schwefelsäure entfernt. Ist Bleisulfid vorhanden, so wird eine Behandlung mit Chlorkalk eingeschaltet. Die ungelösten Bleiverbindungen werden dann geröstet; aus den Lösungen wird *Arsen, Antimon* und *Natriumsulfat* gewonnen.

Die an *Quarz* und *Zinkblende* verhältnifsmäfsig reichen *Oberharzer Bleierzschliege* werden nach Cramer v. Clausbruch (2) zuerst in besonders construirten einherdigen Flammöfen einem Röstprocefs unterworfen. Das verschlackte Röstgut ist nahezu schwefelfrei, es enthält nur Spuren von Kupfer und die Hälfte des Silbers; das glanzige und gemischte Röstgut enthält fast das ganze Kupfer und das übrige Silber. Hierauf folgt der Schmelzprocefs in eigenen Schachtöfen; zur Beschickung werden verwendet 4 Thle. Röstgut, 1 Thl. roher Schlieg, 1 bis 1,25 Thle. Puddelschlacke, 1 bis 1,25 Thle. Ocker'sche Extractionsrückstände und 0,75 bis 1,5 Thle. Kalk. So eine Schicht liefert 32 bis 34 Gichten, welche mit je 50 kg Coaks angemacht werden.

Ch. de Vaureal (3) verarbeitet *antimon-, arsen-, schwefel- und tellurhaltige Gold- und Silbererze*, indem Er die gepulverten Erze mit *Schwefelleber* bei Luftabschlufs glüht und aus der Schmelze die gebildeten *Natriumsulfosalze* mit schwefelleberhaltigem Wasser auszieht. Ist Gold vorhanden, so wird die Lösung durch ein kleines, mit Sand und gepulvertem Antimon gefülltes Filter gegossen, das Filtrat dann eingedampft und der

(1) Ber. 1883, 814. — (2) Dingl. pol. J. 249, 124. — (3) Dingl. pol. J. 248, 43; Ber. 1883, 580 (Patent).

Rückstand mit Eisenspähnen behufs Gewinnung von Antimon geglüht. Der in Wasser unlösliche Theil, von der ersten Behandlung der Erze, wird geröstet, wodurch die Sulfide in Sulfate übergeführt werden, und hierauf mit 0,2 bis 0,3 procentiger Kochsalzlösung zur Entfernung des Kupfer-, Eisen- und Zinksulfates ausgezogen. Das gebildete rückständige Chlorsilber wird dann mit Chlormagnesiumlösung ausgelaugt.

T. Egleston (1) gab in einem längeren Aufsatze einen Bericht über die Fortschritte der *Gold- und Silbergewinnung* in den Vereinigten Staaten Nordamerikas seit dreifsig Jahren.

Der unten angeführten Quelle (2) zufolge wird in den Chromstahlwerken von Brocklyn der *Chromeisenstein* fein zermahlen mit Holzkohlenpulver in Tiegeln zu *Chromeisen* reducirt, welches dann granulirt und mit Schmiedeeisen gemengt ebenfalls in Tiegeln verschmolzen wird.

Nach O. Leonhardt (3) geschieht das *Verzinken des Eisens* in einfacher Weise derart, dafs die Gegenstände in Salzsäure (20 bis 33 Proc. rohe Salzsäure enthaltend) gebeizt, hierauf gewaschen und gut getrocknet werden und dann in geschmolzenes Zink (420°) derart getaucht werden, dafs dieselben erst eine Schicht von geschmolzenem Salmiak passiren müssen. Gufseisen läfst sich schlechter Verzinken als Schmiedeeisen. Die *Verbleiung* eiserner Gegenstände geschieht im allgemeinen wie die Verzinkung; die zuerst verzinkten Gegenstände werden in verdünnter Salzsäure gebeizt und dann ohne zu trocknen in das geschmolzene Blei eingeführt.

An unten angeführter Stelle (4) sind die in den Handel kommenden *Wolframbronzen* (5) besprochen. Die gelbe und rothgelbe Bronze krystallisirt in Würfeln, die blaue in Prismen, die purpurrothe wird in Würfeln oder formlosen Stücken erhalten. Unter sonst gleichen Umständen erhält man aus säure-

(1) Dingl. pol. J. **247**, 205; Berg. Hütt. Ztg. 1882, 278. — (2) Polyt. Notizbl. 1883, 236; Chem.-techn. Central-Anzeiger 1883, 144. — (3) Chem. Centr. 1883, 348 (Ausz.). — (4) Chem. Centr. 1883, 77 (Ausz.). — (5) JB. f. 1882, 1379.

ärmeren Gemischen gelbe, aus säurereicheren die anderen Bronzen. Zinnmenge und Schmelzdauer beeinflussen ebenfalls das zu erhaltende Product. Die gepulverten Bronzen mit Wasser aufgerührt, geben Flüssigkeiten, welche im durchfallenden Lichte schöne blaue oder grüne Farben zeigen. Sämmtliche Wolframbronzen, welche mit Zinn verfertigt werden, können auch durch Elektrolyse der geschmolzenen sauren Wolframiate erhalten werden, die Ausbeute ist aber nach dieser Methode eine geringe.

L. Mayer (1) theilte ein Verfahren mit, *Eisen* mit *bronzefarbigen Ueberzügen* zu versehen. Danach wird blankes entfettetes Eisen den Dämpfen eines Gemisches von concentrirter Salz- und Salpetersäure (1 : 1) 5 Minuten hindurch ausgesetzt und dann auf 300 bis 350° erhitzt, bis die Bronzefarbe auftritt. Nach dem Abkühlen werden die Gegenstände mit Vaseline (2) eingerieben, wieder bis zur beginnenden Zersetzung der Vaseline erwärmt und nach dem Erkalten abermals gut mit diesem Mittel eingerieben. Die erhaltenen Ueberzüge sollen sehr dauerhaft sein; ein Zusatz von Essigsäure zum Säuregemisch erzeugt gelbere Töne.

W. G. Otto (3) besprach die Vortheile des in den Handel gebrachten *Phosphorkupfers* und *Phosphorzinns*, und bestreitet die Ansicht, daſs ein groſser Zusatz von Phosphorkupfer zu einer Legirung eine Verschwendung des Phosphors, durch Verflüchtigen desselben, mit sich bringe.

Nach der unten angegebenen Quelle (4) wird eine *Legirung* von 225 g *Kupfer*, 30 g Platin und 30 g Palladium für optische Instrumente u. s. w. empfohlen.

Aus einem Berichte über *Metalllegirungen* in Dingler's Journal (5) ist Folgendes hier anzuführen. — Nach L. Gnétat und J. Chavanne wird *Chromeisen* (zur Darstellung von Eisen resp. Stahlsorten von bestimmtem Chromgehalt) aus neutralem Kalium- oder Natriumcalciumchromat gewonnen, durch Fällen

(1) Dingl. pol. J. **248**, 249. — (2) JB. f. 1876, 1171; f. 1880, 1367. — (3) Chem. Centr. 1883, 94 (Ausz.). — (4) Ann. Phys. Beibl. **7**, P... (5) Dingl. pol. J. **250**, 30.

derselben mit der äquivalenten Menge Eisenchlorür und Glühen des gebildeten Eisenchromats mit Kohlenstaub im Graphittiegel bei Luftabschlufs. In ähnlicher Weise wird aus wolframsaurem Eisen das *Wolframeisen* und *Phosphorkupfer* aus Kupferphosphat dargestellt. — Nach G. A. Dick werden *Kupferzink*- und *Kupferzinnlegirungen* durch Zusatz kleiner Eisenmengen zäher und härter; für die Zinklegirungen wird Eisen im Zink gelöst, für die Zinnlegirungen wird erst eisenhaltiges Kupfer hergestellt. — J. S. Seyboth reinigt *Metalle* und *Legirungen* durch Zusatz einer Mischung von Kalium- oder Natriumcarbonat, Calciumphosphat, gepulverter Holzkohle oder Papiermasse und Wasser zum geschmolzenen Metall resp. der Legirung. – J. Dépierre und P. Spiral (1) haben verschiedene Materialien der in der *Zeugdruckerei* verwendeten Walzen untersucht. — F. P. Hall (2) hat die *Einwirkung organischer Säuren auf Blei* und *Zinn* studirt. Hierzu verwendete Er Säurelösungen, welche 5,75 Proc. Essigsäure, Weinsäure oder Citronensäure enthielten, und wurden in je 200 ccm dieser Lösungen Bleche aus Bleizinn und Bancazinn etwa zwei Wochen lang eingelegt, wobei die Temperatur von 25 bis 35° eingehalten wurde. In der Lösung wurde dann Blei und Zinn auf übliche Weise nachgewiesen. Aus den zahlreichen analytischen Daten geht hervor, dafs die Einwirkung der Säuren auf diese Metalle eine viel energischere ist, wenn der Zutritt der Luft gestattet ist. Bei dieser Gelegenheit untersuchte Hall auch zwölf *Stanniolsorten* des Handels, wovon einige stark bleihaltig waren, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Nr.	Zinn	Blei
1	100,10	—
2	99,70	—
3	99,96	—
4	9,94	89,87
5	22,15	75,27
6	20,77	73,19
7	99,63	—
8	19,34	79,99.

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 277; Ber. d. österr. chem. Ges. 1883, 45. — Am. Chem. J. **4**. 440; Chem. News **47**, 290, 300; Pharm. J. Trans. [3]

rbige, gelbe, blaugrüne Ueberzüge oder sogenannte Irisfarben. ie Gegenstände werden dann gewaschen und zwischen Sägeähnen getrocknet.

Metalloïde; Oxyde (Sulfide); Säuren; Salze.

Der angeführten Quelle (1) zufolge soll eine Reihe aus mit chwefelkohlenstoff oder Alkohol getränkten Taffetschichten nit dünnem Kautschuküberzug) hergestellten Diaphragmen eim Durchsaugen von Luft nur den *Sauerstoff* leicht durchssen. Nach vier solchen Diaphragmen sollen die passirten ase nur mehr 5 Proc. Stickstoff enthalten. Diese Methode ird zur leichten *Sauerstoffgasgewinnung* empfohlen (2).

F. Hurter hat einen sehr interessanten Vortrag (3) über ie Zukunft der *Chlorindustrie* gehalten, auf welchen jedoch hier ur verwiesen werden kann.

Ch. Wigg (4) behandelt die zur Fabrikation von *Chlor* ıs regenerirtem Braunstein zu verwendende *Salzsäure* mit Baum- oder Strontiumchlorid, um dieselbe von Schwefelsäure zu efreien, außerdem mit etwas Mangansuperoxyd, wenn sie hweflige Säure enthält. Aus den gewaschenen Niederschlägen ənnen die *Chloride* des *Baryums* resp. *Strontiums* durch chmelzen mit Chlorcalcium und rasches Auslaugen des Proıctes regenerirt werden.

S. Dyson (5) hat aus einem Nebenproducte der *Brom*beitung *Kohlenstofftetrabromid, Bromoform* und *Chlorobromoform* ɔgeschieden.

R. Tatlock (6) berichtete über eine neue Gewinnungsmeode des *Ammoniaks* aus den *Hochofengasen.* Danach wird

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 417. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1389. — (3) Dingl. l. J. 249, 126. — (4) Ber. 1883, 580 (Patent). — (5) Chem. Soc. J. 43, . — (6) Chem. Centr. 1883, 782 (Ausz.).

das Ammoniak durch gasförmige schweflige Säure, hergestellt durch Verbrennen von schwefelhaltigem Kohlenklein, gebunden und können die resultirenden Salze, ein Gemenge von Hyposulfit, Sulfit und Sulfat, leicht condensirt werden.

W. Foster (1) hat in der *Durhamkohle* einen Gehalt von 1,73 Proc. Stickstoff gefunden. Hiervon entwickelten sich bei der trockenen Destillation als *Ammoniak* 14,50 Proc., als Cyan 1,56 Proc., als freier Stickstoff (einbegriffen die geringe Menge des Stickstoffs des Theeres) 35,26 Proc. und in den Coaks blieben 48,68 Proc. Im mittlerem Verlaufe der Destillation ist das Gas am reichsten an Ammoniak.

H. Steffens (2) gewinnt das *Ammoniak* aus dem *Alkohol* der *Melasse*-Entzuckerungsfabriken durch Ausfällen mit Schwefelsäure als Ammoniumsulfat, oder mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat als Kaliumammoniumsulfat.

Nach L. Mond (3) werden *Cyanverbindungen* oder *Ammoniak* nach dem Vorschlag von Marguerite und Sourdeval in folgender Weise gewonnen : kohlens. Baryum wird mit Kohlenstoff innig gemengt und daraus durch Pressen Steine erzeugt; an Stelle des kohlens. Baryums können Lösungen der Oxyde oder Salze des Baryums oder Alkalien und alkalische Erden, statt des Kohlenstoffs können Coaks, Holzkohle, Pech, Theer oder Paraffinrückstände in Verwendung kommen. Die Steine werden in einem Ringofen erhitzt und ein an Stickstoff reiches, an Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf armes, auf 1400° erhitztes Gas darübergeleitet, wodurch *Cyanverbindungen* gebildet werden. Läfst man im gleichen Gasstrome erkalten und zieht die Steine mit Wasser aus, so lassen sich die Cyanverbindungen gewinnen. Kühlt man jedoch im Gasstrome nur auf 500° ab und bläst dann einen Dampfstrom ein, so erhält man *Ammoniak*, das in geeigneten Apparaten condensirt wird. Die aus den Kohlensäureabsorptionsapparaten der Ammoniaksodafabrikation entweichenden Gase dienen als vorzügliche

(1) Chem. Soc. J. **43**, 105. — (2) Ber. 1883, 2701 (Patent). — (3) Dingl. pol. J. **248**, 366 (Patent).

Stickstoffquelle; auch die durch Verbrennung von Coaks oder Kohle mit wenig Luft erhaltenen Gase sollen gut verwendbar sein.

A. Scheurer-Kestner (1) machte auf Grund einer Mittheilung von Warington (2) darauf aufmerksam, daſs Schönbein (3) bereits beobachtete, daſs beim Verdunsten von Wasser sich kleine Mengen von *Ammoniumnitrit* bilden.

C. Vincent (4) besprach die üblich gewesenen Gewinnungsmethoden des *Schwefels* in Sicilien und Italien und beschrieb den Apparat von de la Tour-Dubreuil (5) für die Schwefelgewinnung.

Zur Darstellung von *reinem Schwefligsäureanhydrid* wird nach Angabe der „Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet“ (6) das aus Schwefelsäure und Schwefel erhaltene Gas auf —10° (und weiter) abgekühlt, wodurch die Hydrate der schwefligen Säure (Schmelzpunkt + 15°) auskrystallisiren. Die Abkühlung geschieht durch das verflüssigte Gas selbst.

Nach W. Rath (7) soll *Schwefelsäureanhydrid* durch directe Vereinigung von Schwefligsäureanhydrid mit dem Sauerstoff der Luft erhalten werden können.

Die chemische Fabrik Griesheim stellt, einem genommenen Patente (8) zufolge, durch Abkühlen von 98 procentiger *Schwefelsäure* auf etwas unter 0° und durch Abkühlen von 96- bis 97 procentiger Säure auf —10° und Einwerfen von Krystallen des Monohydrats, fabrikmäſsig das *Monohydrat* H_2SO_4 dar.

H. Bornträger (9) gab einige Beiträge zu Seiner Darstellung einer *arsen- und selenfreien Schwefelsäure* (10) an. Als Nebenproducte dieser Fabrikation können *unterschwefligs. Natron* und *Eisenvitriol* (resp. rauchende Schwefelsäure) erhalten werden.

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 289. — (2) JB. f. 1881, 182; vgl. JB. f. 1874, 215. — (3) JB. f. 1862, 95. — (4) Bull. soc. chim. [2] **40**, 528. — (5) Siehe JB. f. 1881, 1257. — (6) Dingl. pol. J. **249**, 306 (Patent). — (7) Dingl. pol. J. **249**, 453 (Patent). — (8) Dingl. pol. J. **250**, 425 (Patent). — (9) Dingl. pol. J. **248**, 9. — (10) Vgl. JB. f. 1882, 1393.

E. Divers und Masachika Shimosé (1) haben einen bei der Bereitung von Schwefelsäure in Japan erhaltenen *Bleikammerabsatz* untersucht. Derselbe enthielt 10,5 Proc. Selen, 1,2 Proc. Tellur, 6,5 Proc. Schwefel, 29,5 Proc. Bleisulfat, 24,5 Proc. Kieselsäure (und andere Substanzen) und 27,8 Proc. Schwefelwasserstoff, Wasser organische Substanz und Ferrosulfat. Die entsprechende Kammersäure enthielt im Liter 0,37 g Tellur und 0,15 g Selen und war durch Ferrisulfat gefärbt.

H. Bornträger (2) empfahl eine von Ihm aufgefundene Methode zur *Gewinnung des Selens im Grofsen*. Läfst man an einem Kammersystem, das Salpetersäurecascaden und einen Gloverthurm besitzt, einige Zeit auf letzterem nur Kammersäure ohne Nitrose laufen, und führt die Salpetersäure mit Cascaden ein, so erhält man eine von amorphem Selen roth gefärbte trübe Gloversäure, welche man klären läfst. Nach dem Abziehen der Säure wird der rothe Schlamm mit heifsem Wasser gewaschen; bei Verarbeitung eines Riotinto-Kieses zeigte der erhaltene Schlamm folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd und Kieselsäure	8,20	Proc.
Selen	12,60	"
Arsenige Säure	0,18	"
Schwefels. Blei	76,80	"

Aus dem Schlamm wird das *Selen* durch Erhitzen desselben in thönernen Retorten in schwarzem metallischen Zustand erhalten, und kann dasselbe durch Waschen mit concentrirter Natronlauge von arseniger und seleniger Säure befreit werden.

E. Landrin (3) hat auf verschiedene *Kieselsäuren* (hydraulische (4), *gelatinöse* Kieselsäure, Kieselsäure aus Kieselfluorwasserstoff, *lösliche* Kieselsäure nach Graham) *Kalkwasser* einwirken lassen und gefunden, dafs der Kalk von der Kieselsäure unter Bildung der *Verbindung* 4 CaO . 3 SiO_2 aufgenommen wird.

Nach Demselben (5) erhält man sogenannte *hydraulische*

(1) Chem. News 48, 288. — (2) Dingl. pol. J. 247, 505. — (3) Compt. rend. 96, 841. — (4) Folgende Abhandlung. — (5) Compt. rend. 96, 156.

Kieselsäure durch wiederholtes Glühen von aus Alkalisilicaten abgeschiedener Kieselsäure. Die so behandelte Säure (Anhydrid) mit der 1, 2 oder 3 fachen Menge von Kalk unter Wasser zusammen gebracht bildet wieder ein *Calciumsilicat*, und ist die darin enthaltene Kieselsäure dann wieder säurelöslich. Er theilte mit, dafs diese hydraulische Kieselsäure wahrscheinlich in den verschiedenen *Cementen*, in der *Kieselguhr*, in den natürlichen *Puzzolanerden* u. s. w. eine wichtige Rolle spielt. — H. le Chatelier (1) bemerkt hierzu, dafs die von Landrin gefundenen Thatsachen schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt seien, worauf Landrin (2) erwidert.

Zur Gewinnung reiner *Silicate* aus der *Hochofenschlacke* wird nach H. D. Elbers (3) fein vertheiltes Material, z. B. Schlackenwolle, bei Rothgluth einem Luftstrome ausgesetzt, wodurch nahezu der gesammte darin enthaltene Schwefel als Dioxyd entweicht. Diese Silicate sollen zur Herstellung von *Glasuren* oder mit Cement oder Kalk gemischt zur Herstellung von *Kunstgegenständen*, *Reliefs* u. s. w. verwendet werden.

Die „Société anonyme Lorraine industrielle" hat ein Patent (4) auf die Herstellung von *ätzenden und kohlens. Alkalien* mittelst *Bleioxyd* genommen. Nach demselben wird die durch Zusammenreiben der Alkalichloride mit Bleioxyd und der zur Bildung der Hydrate nöthigen Wassermenge erhaltene breiige Masse mit 50 procentigem Alkohol behandelt. Aus der Lösung gewinnt man durch Abdestilliren des Alkohols die ätzenden Alkalien, durch Einleiten von Kohlensäure die neutralen Carbonate. Aus der heifsen wässerigen Lösung des Bleichlorids wird durch Einlegen von weifsem Roheisen das Blei wiedergewonnen, welches dann in bekannter Weise auf Bleioxyd verarbeitet wird.

J. Berger Spence und Alex. Watt (5) stellen *Aetznatron* und *Chlor* durch Zerlegung einer 50° warmen gesättigten

(1) Compt. rend. **96**, 255. — (2) Compt. rend. **96**, 379. — (3) Dingl. pol. J. **250**, 234. — (4) Dingl. pol. J. **250**, 379 (Patent). — (5) Ber. 1883, 979 (Patent).

Kochsalzlösung mittelst des *elektrischen Stromes* dar, und verwenden hierzu als Elektroden Gascoaks. Die Lösung befindet sich in einem Behälter der durch Gypswände in poröse Zellen getheilt ist. Das sich an den positiven Elektroden entwickelnde Chlor wird zur Chlorkalkbereitung benutzt; der sich an den negativen Elektroden neben Aetznatron bildende Wasserstoff wird zum Betriebe einer Gasmaschine, welche die elektodynamische Maschine treibt, oder durch Verbrennung zum Abdampfen der Salzlösungen verwendet.

Löwig (1) erhält *Aetznatron* oder *Aetzkali* durch Glühen der Carbonate (1 Mol.) mit reinem kieselsäurefreien Eisenoxyd (2 Mol.) in eisernen Retorten, und Auslaugen des Glührückstandes mit Wasser. Es soll sich eine *Natriumferrid* genannte Verbindung bilden und Kohlensäure entweichen; das Natriumferrid zerlegt sich beim Behandeln mit Wasser in Natron und Eisenoxyd.

W. Weldon (2) berichtete über eine von Helbig aufgefundene technische *Darstellungsweise von Natriumsulfid*. Bekanntlich setzen sich Sodarückstände beim Digeriren mit Wasser unter einem Druck von fünf Atmosphären nach der Gleichung : $2 CaS + 2 H_2O = CaH_2O_2 + CaH_2S_2$ um und gelingt es aus dem *Calciumsulfhydrat* durch Umsetzung mit Natriumsulfat *Natriumsulfhydrat* zu gewinnen. Da die Darstellung von *Natriumsulfid* aus dem Natriumsulfhydrat mit Aetznatron zu theuer käme, stellt Helbig die Lösung dieses Körpers in folgender Weise dar. Sodarückstände, Natriumsulfat und Rohsodaschmelze werden direct in mit Rührwerk versehenen Digestoren unter Einpressen von Dampf erhitzt; dabei geht folgende Reaction vor sich : $2 CaS + Na_2SO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + CaSO_4 + 2 Na_2S$. Die Lösung von Natriumsulfid wird abgezogen und auf 32° Bé. eingedampft, worauf alle fremden Salze sich ausscheiden; beim Erkalten krystallisirt dann das Natriumsulfid der Formel $Na_2S . 9 H_2O$ aus. Statt Natriumsulfat kann auch die äquivalente Menge Rohsodaschmelze verwendet

(1) Ber. 1883, 813 (Patent). — (2) Chem. Centr. 1883, 201 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 1, 429; Chem. Ind. 5, 370.

werden, wobei der Procefs bei geringerem Druck vor sich geht. Das erhaltene Natriumsulfid oxydirt sich in Folge der Abwesenheit von Aetznatron nur sehr langsam.

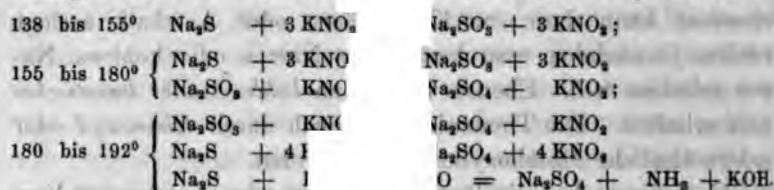
G. Lunge (1) beschrieb die Fabrikationsmethode in der *Meersaline* Giraud in Südfrankreich und stellt die Verarbeitung des *Seewassers* dortselbst in einer Tabelle zusammen.

G. Grüneberg und J. Vorster (2) schlagen zur Herstellung von *Soda* neuerdings vor, Kochsalz mit breiförmiger Thonerde zu mischen, das Gemenge zu trocknen und bei Rothgluth mit überhitztem Dampf zu behandeln. Das erhaltene *Natriumaluminat* kann dann mit Kohlensäure oder Aetzkalk zerlegt werden, je nachdem man kaustisches Natron oder kohlens. Natron erhalten will. Ebenso kann man *kohlens.* oder *kaustisches Kali* erhalten. Die Thonerde kann auch durch *Eisenoxyd* oder andere ähnliche Metalloxyde ersetzt werden.

G. Lunge hat die Resultate Seiner sehr eingehenden Versuche über die *Oxydation der Schwefelverbindungen* in der Fabrikation von kaustischer *Soda* veröffentlicht (3). Da zu diesem Behufe in der Praxis Salpeter als Oxydationsmittel verwendet wird, wurde der Einflufs dieses Körpers, sowie von *Natriumnitrit* auf *Natriumsulfid*, *Natriumsulfit* und *Natriumthiosulfat* bei Gegenwart von Aetznatronlauge, sowie bei Gegenwart oder Abwesenheit von Eisen, studirt. Die Umsetzung zwischen Schwefelnatrium und Salpeter könnte nach folgenden drei Gleichungen vor sich gehen : 1) $Na_2S + 4 NaNO_3 = Na_2SO_4 + 4 NaNO_2$; 2) $5 Na_2S + 8 NaNO_3 + 4 H_2O = 5 Na_2SO_4 + 8 NaOH + 8 N$; 3) $Na_2S + NaNO_3 + 2 H_2O = Na_2SO_4 + NaOH + NH_3$. Bei Abwesenheit von Eisen ergiebt die Untersuchung dieses Falles folgende Resultate : I. Bei Gegenwart von überschüssigem Salpeter und möglichstem Luftabschlufs tritt unter 138° gar keine Oxydation von Schwefelnatrium ein; II. Oberhalb 138° beginnt eine langsame Oxydation von Schwefelnatrium,

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 1132; Chem. Ind. **6**, 225. — (2) Chem. Centr. 1883, 556 (Ausz.). — (3) Ber. 1883, 2914; Chem. Ind. 1883, 298; Chem. Soc. J. 1883, 460; Chem. Centr. 1883, 823 (Ausz.).

icl [illegible] zu Sulfit, mit Reduction des Nitrats zu Nitrit; Ammoniak entsteht nicht, gegen 170° tritt Sulfat auf; III. Von 170° aufwärts, besonders bei 180°, wird die Oxydation energischer und es entsteht mehr Sulfat. Bei 187° ist alles Sulfit und bei 190° auch alles Sulfid in Sulfat umgewandelt und die Reaction somit beendigt; IV. Die Bildung von Thiosulfat war gar nicht, jene von Ammoniak und Stickstoff nur in sehr geringer Menge zu constatiren; dagegen war nahezu der ganze Salpeter zu Nitrit reducirt. Folgende Gleichungen veranschaulichen die vor sich gehenden Processe bei [illegible] verschiedenen Temperaturen:

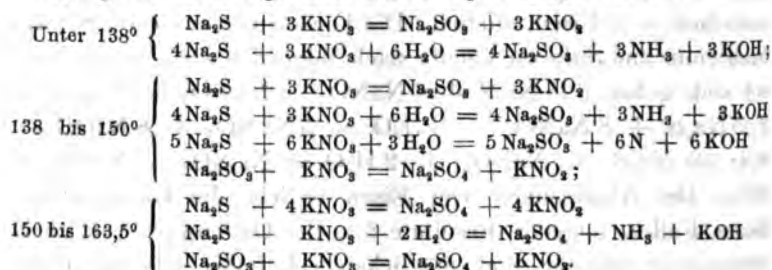


138 bis 155°: $Na_2S + 3KNO_{[illegible]}$ [illegible] $Na_2SO_3 + 3KNO_2$;

155 bis 180°: $Na_2S + 3KNO$ [illegible] $Na_2SO_3 + 3KNO_2$; $Na_2SO_3 + KNO$ [illegible] $Na_2SO_4 + KNO_2$;

180 bis 192°: $Na_2SO_3 + KN$ [illegible] $Na_2SO_4 + KNO_2$; $Na_2S + 4$ [illegible] $Na_2SO_4 + 4KNO_2$; $Na_2S +$ [illegible] $O = Na_2SO_4 + NH_3 + KOH$.

Die gleichzeitige Anwesenh[illegible] Eisen modificirt die Resultate in der Weise, dafs die [illegible]nen bei niedrigerer Temperatur eintreten und dafs gröfse[illegible]gen von Stickstoff und Ammoniak auftreten; die Eisensorte ist dabei ohne wesentlichen Einflufs. Die bei den verschiedenen Temperaturen eintretenden Vorgänge sind in folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Unter 138°:
$$Na_2S + 3KNO_3 = Na_2SO_3 + 3KNO_2$$
$$4Na_2S + 3KNO_3 + 6H_2O = 4Na_2SO_3 + 3NH_3 + 3KOH;$$

138 bis 150°:
$$Na_2S + 3KNO_3 = Na_2SO_3 + 3KNO_2$$
$$4Na_2S + 3KNO_3 + 6H_2O = 4Na_2SO_3 + 3NH_3 + 3KOH$$
$$5Na_2S + 6KNO_3 + 3H_2O = 5Na_2SO_3 + 6N + 6KOH$$
$$Na_2SO_3 + KNO_3 = Na_2SO_4 + KNO_2;$$

150 bis 163,5°:
$$Na_2S + 4KNO_3 = Na_2SO_4 + 4KNO_2$$
$$Na_2S + KNO_3 + 2H_2O = Na_2SO_4 + NH_3 + KOH$$
$$Na_2SO_3 + KNO_3 = Na_2SO_4 + KNO_2.$$

Bei einer folgenden Versuchsreihe wurde vom Oxydationsmittel eben nur so viel verwendet, dafs das Schwefelnatrium in Sulfat übergeführt würde und sich daneben Ammoniak bilden müfste. In diesem Falle war bei Anwendung von Nitrat bei 180° nur 16 Proc. des Sulfides zu Sulfit oxydirt, bei 240° jedoch waren nur Spuren von Sulfid, Sulfat und Nitrit nachzuweisen, dagegen

war aller Schwefel in Form des Sulfites vorhanden und konnte reichliches Auftreten von Ammoniak constatirt werden. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumsulfid konnte nachgewiesen werden, dafs bis zu einer Temperatur von 360° das Sulfid nur bis zu Sulfit oxydirt wurde, während nebenbei Ammoniak und Stickstoff sich abschieden, welchen Vorgang folgende zwei Gleichungen ausdrücken : 1) $Na_2S + NaNO_2 + 2H_2O = Na_2SO_3 + NaOH + NH_3$; 2) $Na_2S + 2NaNO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2NaOH + 2N$; bei Gegenwart von Eisen geht auch hier die Reaction bei viel niedrigerer Temperatur vor sich. Als Nitrit auf Sulfit im Molekularverhältnisse $2Na_2SO_3 : 1NaNO_2$ auf einander wirkten, war selbst bei 350° keine Reaction wahrzunehmen; wurde jedoch das Verhältnifs beider Substanzen auf $3Na_2SO_3 : 2NaNO_2$ geändert, so trat über 360° eine wenn auch schwache Umsetzung ein unter Bildung von Sulfat, Stickstoff und wenig Ammoniak. Auch hier beschleunigt die Anwesenheit von Eisen den Procefs wesentlich, insbesondere wird in diesem Falle alles Nitrit zu Stickstoff reducirt, was durch die Gleichung : $3Na_2SO_3 + 2NaNO_2 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2NaOH + 2N$ ausgedrückt werden kann. Thiosulfat wirkt auf Natriumhydroxyd nur unter Bildung von Sulfid und Sulfit : $3Na_2S_2O_3 + 6NaOH = 2Na_2S + 4Na_2SO_3 + 3H_2O$. Thiosulfat und Nitrit wirken auf einander in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur nach der Gleichung : $3Na_2S_2O_3 + 4NaOH + 2NaNO_2 + H_2O = 6Na_2SO_3 + 2NH_3$; aufserdem tritt auch etwas Sulfat und Stickstoff auf. Salpeter oxydirt Sulfit schon bei relativ niederer Temperatur zu Sulfat, vorausgesetzt dafs genügend Salpeter vorhanden ist, damit sich aus demselben nur Nitrit bildet; ist jedoch kein Ueberschufs von Salpeter vorhanden, so geht die Reaction erst bei hoher Temperatur und zwar nach folgenden zwei Gleichungen vor sich : $5Na_2SO_3 + 2NaNO_3 + H_2O = 5Na_2SO_4 + 2NaOH + 2N$ und $4Na_2SO_3 + NaNO_3 + 2H_2O = 4Na_2SO_4 + NaOH + NH_3$. Eisen beschleunigt wieder den Procefs. Salpeter wirkt auf Thiosulfat wie auf ein Gemenge von Sulfid und Sulfit. Betreffs der angeführten anlytischen Me-

thoden sowie der Analysen von Fabriksproducten kann hier nur auf die Originalarbeit verwiesen werden.

A. Chance (1) gab in einem Vortrage Details über Schaffner-Helbig's Procefs der *Schwefelregeneration* (2). Der bei diesem Processe erhaltene *Kalkschlamm* soll zur *Sodagewinnung* verwendet werden, doch stöfst diefs auf technische Schwierigkeiten und ist die erhaltene Rohsoda reich an Chloriden und Calciumcarbonat, dagegen arm an Soda und Schwefelcalcium.

Brock (3) benutzt d [illegible] lem Verfahren zur *Schwefelregeneration* von Scha [illegible] Ielbig (4) erhaltenen *Kalkschlamm* nach [illegible] art zur erneuten Darstellung von Soda, dass denselb [illegible] Natriumsulfat und Kohle im rotirenden Ofen 2 bis $2^3/_4$ [illegible] adurch erhitzt. Die erhaltene Soda ist reich an Chlorna [illegible] Derselbe giebt auch Analysen der erhaltenen Prod [illegible]

Hurter (5) hat in a [illegible] Weise diesen *Kalkschlamm* zur *Sodafabrikation* verw [illegible] ıd giebt ebenfalls Analysen der erhaltenen Producte an.

Dumas (6) gab eine geschichtliche Skizze der Entdeckung der künstlichen *Soda*.

Nach H. Schüchtermann und E. Kocke (7) gelangt man für die Gewinnung des *Natriumdicarbonates* im *Ammoniaksodaprocefs* beim Einleiten von Kohlensäure in die ammoniakalische Kochsalzlösung zu einem Punkte, bei welchem die Ausscheidung des Dicarbonates aufhört, trotzdem in der Flüssigkeit noch grofse Mengen Kochsalz sind. Trennt man dann die Flüssigkeit von dem Niederschlage und setzt zu derselben etwas Aetznatron oder Ammoniak, wodurch das enthaltene Ammoniumdicarbonat in einfaches Salz übergeführt wird, und leitet von Neuem Kohlensäure ein, so gelingt es abermals reichliche Mengen Natriumdicarbonat zu erzeugen. Fügt man allein

(1) Dingl. pol. J. **249**, 33. — (2) JB. f. 1882, 1396. — (3) Bull. soc. chim. [2] **40**, 81. — (4) JB. f. 1882, 1396. — (5) Bull. soc. chim. [2] **40**, 83. — (6) Compt. rend. **97**, 209. — (7) Ber. 1883, 818 (Patent).

Aetznatron hinzu, so ist es nicht nöthig die Flüssigkeit vom entstandenen Dicarbonat zu trennen. Durch Wiederholung dieser Operation kann man die Umsetzung des Kochsalzes beliebig weit treiben.

Th. Schlösing (1) empfahl auf Grund einiger Beobachtungen nachstehende Verbesserungen in der Fabrikation von *Ammoniaksoda*. Eine Lösung von neutralem *Ammoniumcarbonat*, welche im Liter wenigstens 100 g Alkali enthält, vermag bei einer Temperatur von 45 bis 50° 15 Proc. *Ammoniumdicarbonat* aufzulösen, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt; diese Lösung absorbirt aber keine verdünnte Kohlensäure (aus Kalköfen) mehr, sondern nur reiches Kohlensäuregas; bei der Destillation derselben entweicht ferner viel mehr Kohlensäure als Ammoniak, wenn die die Destillationscolonne verlassenden Dämpfe nicht wärmer als 70° sind. Schlösing schlägt nun vor, die nach der Filtration des *Ammoniumdicarbonats* bleibende Mutterlauge einer methodischen Destillation zu unterwerfen; die zurückbleibende Flüssigkeit wird abgekühlt, mit Ammoniak gesättigt und verdünnte Kohlensäure durchgetrieben, wobei nicht gekühlt wird. Die im obigen Falle erhaltenen Destillationsproducte, Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf werden in einer anderen Quantität der ursprünglichen Flüssigkeit aufgenommen, wodurch ebenfalls eine Temperaturerhöhung bis 50° eintritt. Die so behandelten Flüssigkeiten werden in geeigneten Apparaten mit Rührwerk abgekühlt, wodurch das *Ammoniumdicarbonat* ausfällt; die Mutterlauge ist von Neuem der Destillation u. s. w. zu unterwerfen.

E. Carey (2) stellt *Natriumdicarbonat* aus dem durch Verdampfen in der Hitze aus Rohlauge erhaltenen *Monohydrat* des *Natriumcarbonates* dar, indem Er dasselbe einer Behandlung mit Kohlensäure unterwirft.

Da die Calcination des beim *Ammoniaksodaproceſs* erhaltenen *Dicarbonates* in Folge der geringen Wärmeleitungsfähig-

(1) Ber. 1883, 1244 (Patent); Chem. Centr. 1883, 668 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **249**, 417 (Patent).

keit desselben grofse Schwierigkeiten bereitet, so hat E. Solvay (1) einen Cylinder in Verwendung genommen, in welchen mittelst rotirender Schlagarme das Dicarbonat fort umher und an die erhitzten Wände des Cylinders geschleudert werden.

A. Scheurer-Kestner (2) besprach den *Verlust von Natrium* bei der Fabrikation von *Soda* nach dem Verfahren von Le Blanc, sowie die Neuerungen in der Sodafabrikation überhaupt.

W. Weldon hat einen sehr bemerkenswerthen Vortrag (3) über die gegenwärtige L *oda-Industrie* gehalten, auf welchen, sowie auf eine diels he Bemerkung Carvés's (4) hier nur verwiesen wer

Zur Darst g von *em Glaubersalz* versetzen B. Schmalz und) krystallisirtes Glaubersalz mit concentrirter S ure Temperaturerniedrigung um 24° und Kochsalzabscheidu ein Theil Glaubersalz in Lösung; dieselbe wird nun r 20° Bé. starken mit Kochsalz gesättigten heifsen Lö n Kiserit gemengt und durch gemahlenes Kochsalz filtrirt. m Filtrat scheidet sich Glaubersalz vollkommen eisenfrei aus.

G. Lunge (6) veröffentlichte eine Reihe von Blattner ausgeführter Bestimmungen des spec. Gewichtes von *Kalkmilch*. Die hierzu verwendete Kalkmilch war einerseits solche für den „Weldonprocefs“ verwendete, andererseits eine aus reinem beinahe kohlensäurefreiem Kalk hergestellte. Die Bestimmungen gaben bei beiden Materialien annähernd dieselben Resultate und beziehen sich auf eine Temperatur von 15°.

L. Mond (7) hat ein Patent auf die Herstellung der *Superoxyde* der *alkalischen Erden* und des *Wasserstoffes* genommen. Nach demselben wird stets zuerst *Baryumsuperoxyd* dargestellt,

(1) Ber. 1883, 2323 (Patent). — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 409; **40**, 75. — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 307; Chem. News **47**, 67, 79, 87; Journ. soc. chem. Ind. 1883, Januar; Chem. Ind. 1883, 42, 65. — (4) Monit. scientif. [3] **13**, 490 (Corresp.). — (5) Ber. 1883, 2324 (Patent). — (6) Dingl. pol. J. **250**, 464. — (7) Ber. 1883, 980 (Patent).

indem Blöcke aus *Baryumcarbonat*, *Pech*, *Kohle* und *Magnesia* in den oberen Theil eines Cupolofens auf etwa 1200° erhitzt werden und in dem unteren Theil des Ofens gleichzeitig Luft von 400 bis 500° eingetrieben wird. Der entstandene *Aetzbaryt* sinkt nach unten und nimmt bei einer Abkühlung auf 550 bis 450° Sauerstoff auf. Das gebildete Superoxyd wird dann unten abgezogen. An Stelle des Cupolofens kann auch ein Ringofen Verwendung finden. Die abgezogene Masse wird zur Entfernung von Aetzbaryt mit Wasser ausgelaugt, und dann in einem gekühlten Gefäfse mit Wasser verrieben mit Kohlensäure behandelt, wobei oxydirbare und reducirbare Körper abwesend sein müssen. Die erhaltene Lösung von *Wasserstoffsuperoxyd* wird z. B. auf *Calciumsuperoxyd* verarbeitet, indem dieselbe mit Kalkmilch oder Kalkwasser zusammengebracht wird, wobei sich das schwer lösliche Calciumsuperoxyd ausscheidet.

F. Muck (1) gewinnt *Baryum- und Strontiumverbindungen* aus gemischten Lösungen der Chloride des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Natriums durch Eindampfen, Aussoggen des meisten Chlornatriums und Versetzen mit heifser gesättigter Kochsalzlösung; hierbei gehen alle Chloride mit Ausnahme des Chlornatriums in Lösung. Durch Wiederholung dieser Operation kann die Soole angereichert werden, und krystallisiren dann beim Abkühlen die Chloride des Baryums und Strontiums aus; von denselben bereitet man eine kalt gesättigte Lösung, zu welcher dann das doppelte Volumen Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1 zugesetzt wird, worauf *Chlorbaryum* vollständig ausfällt, während *Chlorstrontium* in Lösung bleibt. Man kann auch das *Chlorbaryum* erst auskrystallisiren lassen, aus der Mutterlauge mit Salzsäure dasselbe vollständig fällen, die Salzsäure dann abdestilliren und aus dem Rückstand mittelst Chilisalpeter das *Strontiumnitrat* gewinnen.

Nach R. Ziomczynski (2) werden die *Sulfate des Baryums resp. Strontiums* behufs Ueberführung in die Oxyde zunächst

(1) Ber. 1883, 2324 (Patent). — (2) Dingl. pol. J. **248**, 249 und D. R. P. Kl. 75, Nr. 20276 vom 21. Februar 1882.

mit Kohle reducirt und die erhaltenen Sulfide mittelst überhitzten Wasserdampfs zersetzt.

F. J. Bolton (1) erhält *kohlens. Strontium* durch Ausbreiten von gemahlenem befeuchtetem schwefels. Strontium auf durchlöcherte Platten und Hindurchtreiben eines Gemenges von Kohlensäure und Ammoniakgas, wobei Ammoniumsulfat als Nebenproduct erhalten wird.

Zur Herstellung von *Baryum-* und *Strontiumcarbonat* wird nach K. Lieber (2) fein gemahlener *Schwerspath* oder *Cölestin* mit 1 Aeq. Chlorcalcium, 4 Aeq. Kohle und 0,5 Aeq. Eisen (Drehspähne) gemischt und im Flammofen erhitzt. Die gebildeten Chloride werden gelöst und aus dieser Lösung die Carbonate entweder mittelst eines Gemenges von Ammoniak und Kohlensäuregas, oder mittelst Kalkmilch und geprefster Kohlensäure niedergeschlagen. Auch Calciumcarbonat setzt sich mit *Baryum-* resp. *Strontiumchlorid* bei Gegenwart von Kohlensäure unter Druck in ähnlicher Weise um.

Zur Gewinnung des im Schlamm von der Herstellung des Aetzstrontian enthaltenen *Strontiums* als *Carbonat* schlagen D. Sidersky und H. Probst (3) vor, denselben mit kochender Salzsäure zu behandeln, die Lösung mit Schwefelsäure zu fällen und das gebildete Sulfat mit kochenden Lösungen von Soda oder Potasche in das Carbonat überzuführen.

Nach C. Opl (4) wird *Chlorkalk* rationell beim Durchtreiben von Chlor durch Kalkschichten von 1 qm Fläche und 1 m Höhe erhalten. Er berechnet die Durchlässigkeit einer Schicht Kalkhydrat für Luft aus der Formel $L = 1818\ FD : H$, worin L die Anzahl Liter Luft in der Stunde, F die Fläche, H die Höhe der Kalkschicht und D den Druck der Luft in Meter Wasser bedeutet. Für obige Dimensionen würde sich derart

(1) Dingl. pol. J. **248**, 249 und D. R. P. Kl. 75, Nr. 21588 vom 20. Juni 1882. — (2) Dingl. pol. J. **250**, 69 und D. R. P. Kl. 75, Nr. 22364 vom 8. August 1882. — (3) Dingl. pol. J. **249**, 126 und D. R. P. Kl. 75, Nr. 22140 vom 30. Juli 1882. — (4) Dingl. pol. J. **250**, 172 und D. R. P. Kl. 12, Nr. 23587 vom 14. October 1882.

für Chlor 18180 Liter resp. 57 kg bei einem Druck von 10 m Wasser berechnen, und da dieser Raum Kalk 250 kg wiegt, würden zur vollständigen Sättigung 250 : 57 = 43 Stunden nothwendig sein. Da aber bei so raschem Durchleiten zu starke Erwärmung eintritt, mufs in geeigneter Weise gekühlt werden, oder besser, es wird das Chlorgas mit Luft verdünnt. Zur Herstellung von sehr starkem Chlorkalk mufs das Chlor durch Passiren einer Schichte ungelöschten gemahlenen Kalkes gereinigt werden.

H. le Chatelier (1) erklärte die Erhärtung des *Gypses* durch die Bildung übersättigter *Lösungen.* — Er (2) generalisirte später Seine Ansicht, wonach sowohl die Erhärtung des Gypses, als der *Cemente, Kitte* u. s. w. auf den Phänomenen der *Uebersättigung* beruht. Er führte zur Bekräftigung dieser Theorie Versuche aus, übersättigte Lösungen von Zinkoxyd in Chlorzinklösung, Calciumoxyd in Chlorcalciumlösung, endlich von Thonerde in Kalkwasser zu erhalten. Die resultirenden Lösungen liefsen sämmtlich nach kürzerem oder längerem Stehen oder rascher beim Aufkochen die Oxychloride, resp. *Calciumaluminat* der Formel $Al_2O_3 . 4 CaO . 12 H_2O$ oder $Al_2O_3 . 4 CaO . 9 H_2O$, ausfallen.

M. Nahnsen (3) verarbeitet nunmehr (4) den *Kainit* durch Erhitzen desselben bis zum Schmelzen unter Zusatz von etwas Magnesiumsulfat. Dadurch zersetzt sich das Chlormagnesium rasch und findet aufserdem eine Umsetzung des Chlornatriums mit dem Magnesiumsulfat unter Bildung von *Salzsäure, Magnesia* und *Natriumsulfat* statt.

J. W. Kynaston (5) befreit *schwefels. Thonerde* vom darin enthaltenen Eisenoxyd durch Versetzen der genau neutralisirten Lösung derselben mit frisch gefälltem feuchtem Mangansuperoxyd, oder durch Erzeugung desselben Körpers in der Lösung auf geeignete Weise. Allenfalls in Lösung gegangenes Mangan wird durch geringen Zusatz von Chlorkalklösung ent-

(1) Compt. rend. **96**, 715. — (2) Compt. rend. **96**, 1056. — (3) Ber. 1883, 2777 (Patent). — (4) Vgl. JB. f. 1880, 1299. — (5) Ber. 1883, 1514 (Patent).

fernt. Aus dem eisenhaltigen Niederschlage kann das Mangan durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gewonnen werden.

P. Spence und Fr. Mudie Spence (1) reinigen in ganz analoger Weise die zur Herstellung von *Alaun* verwendete schwefels. Thonerde von darin enthaltenem Eisenoxyd mittelst Mangansuperoxyd.

H. Pemberton (2) besprach ein von J. Spiller (3) angegebenes Verfahren der Darstellung von *Alaun* aus *Feldspath*. Danach soll der Feldspath durch Behandeln mittelst Flufssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden; nach den von Pemberton angestellten Berechnungen hat jedoch dieses Verfahren keine Aussicht auf praktische Durchführung. — J. Spiller (4) fügte hierzu die Bemerkung bei, dafs analoge Methoden der Aufschliefsung von *Feldspath* bereits seit längerer Zeit bekannt und praktisch durchgeführt seien.

J. Pontius (5) behandelt behufs Darstellung von *Kaliumdichromat* die durch Aufschliefsen des *Chromeisensteins* mit Kalk und Potasche erhaltene Schmelze mit Mutterlaugen vorhergegangener Operationen, welche soviel Kaliumcarbonat enthalten, dafs das vorhandene Calciumchromat in Kaliumchromat umgesetzt werden kann. In die Lösung des letzteren Körpers wird dann Kohlensäure unter starkem Druck eingeprefst, wodurch das Kaliumchromat in Kaliumdichromat unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumdicarbonat übergeführt wird : $2 K_2CrO_4 + 2 CO_2 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2 KHCO_3$. Auch durch Behandeln der Schmelze mit Wasser und Einpressen von Kohlensäure kann man dieselbe auslaugen; hierbei geht das gebildete Kaliumchromat in Dichromat und Kaliumcarbonat über, welches letztere sich dann mit dem gleichzeitig gebildeten *Calciumdichromat* umsetzt. Aehnlich läfst sich *Natrium, Calcium* und *Magnesiumdichromat* erhalten.

(1) Ber. 1883, 2537 (Patent). — (2) Chem. News 47, 5. — (3) Journ Soc. Chem. Industry 1882, April. — (4) Chem. News 47, 28. — (5) Dingl pol. J. 248, 91 (Patent).

Zur Regenerirung der *chromoxyd*haltigen Flüssigkeiten schlug duard Donath (1) vor, dieselben mit Alkalien bis zur iederauflösung des Chromhydroxydes zu versetzen und diese ösung $^1/_4$ Stunde mit Braunstein zu kochen, wodurch Kalium- sp. Natrium*chromat* in Lösung erhalten werde. In ähnlicher eise dürften sich *Zinnabfälle* behandeln lassen.

K. Zulkowsky (2) hat sich eingehend mit der Unter- chung der *Blutlaugensalzschmelze* befafst. Da die bis jetzt lichen Methoden der raschen Bestimmung des Gehaltes der hmelze an *Ferrocyankalium* ganz ungenügend sind, suchte Er, rch Untersuchungen von Mosander, Schindler und yrubow (3) veranlafst, dieses Salz durch eine Zinklösung titriren. Die Titration geht in der Kälte nicht glatt vor ch, da der entstandene Niederschlag keine constante Zusammen- tzung zeigt, insbesondere bei dem zur Neutralisation der in r Schmelze enthaltenen alkalischen Körper nöthigem Zusatz n Schwefelsäure. Wird die Titration in der Kochhitze vor- nommen, so gelingt es stets, auch bei Gegenwart von freier hwefelsäure einen Niederschlag von constanter Zusammen- tzung zu erhalten : $10 ZnSO_4 + 7 K_4FeCy_6 = 10 K_2SO_4 +$ $Zn_2FeCy_6 + 2 K_4FeCy_6$). Als Titerflüssigkeit verwendet Er ne Halbnormallösung von *Kaliumzinksulfat* (105,5 g per Liter). ie Blutlaugensalzlösung läfst man stets in die Zinklösung ein- efsen und weist man das Ende der Reaction auf Papier mittelst isenchlorid nach. Ebenso können Zinklösungen durch eine albnormal-Blutlaugensalzlösung bestimmt werden; in beiden ällen sind die Resultate genau. Zur Bestimmung des in der chmelze enthaltenen *Rhodankaliums* verfährt man wie folgt : ie Lösung der Schmelze wird mit einer starken Lösung von hwefliger Säure gemengt und $^1/_2$ bis 1 Tag stehen gelassen, odurch sich viel Schwefel (vom Schwefelkalium) nebst anderen ubstanzen abscheiden; die Lösung ist hierauf mit Zinkblumen zu eutralisiren und mit Zinkvitriol zu versetzen; von dem entstandenen

(1) Dingl. pol. J. **248**, 72. — (pol. J. **249**, 168. — (3) JB. 1869, 317, 320; f. 18):

Niederschlage wird nun abfiltrirt, im Filtrate die Rhodanwasserstoffsäure als *Kupferrhodanür* auf bekannte Weise niedergeschlagen und das darin enthaltene Kupfer als Sulfür gewogen.

Nach G. Stein (1) enthalten sämmtliche im Handel vorkommenden Sorten von *Rhodanaluminium* mehr oder weniger Eisen als Rhodanid. Dasselbe kann einer Lösung dieser Präparate durch Aether entzogen werden; auch Rhodanaluminium ist etwas in Aether löslich. Derselbe benutzt diese Eigenschaft des *Eisenrhodanids* zur quantitativen Bestimmung des *Eisens* in den obigen Handelspräparaten.

R. Hengstenberg (2) gab ein Verfahren zur Herstellung von *Essig* an, welches nichts wesentlich Neues enthält.

Der bei der Herstellung von *Weinsäure* benutzte Proceſs der Einwirkung von *Calciumsulfat* auf *Kaliumtartrat* unter Bildung von *Calciumtartrat* und *Kaliumsulfat* vollzieht sich nach J. Grosjean (3) auch in entgegengesetzter Weise, wenn man Calciumtartrat mit einem Ueberschusse von Kaliumsulfat kocht, wobei sich ein lösliches Doppelsalz von *Calcium-Kaliumsulfat* bildet (ebenso wirkt Natriumsulfat); beim Abkühlen oder Verdünnen und Zusetzen von Gyps scheidet sich wieder unlösliches Calciumtartrat aus. Zur Bestimmung der freien *Schwefelsäure* in der *Weinsäure* wird der vorhandene Gyps erst mit Alkohol ausgefällt und die Schwefelsäure durch Chlorcalcium niedergeschlagen; der gebildete Gyps wird dann in Salzsäure gelöst und durch Chlorbaryum gefällt. Nach Angabe Grosjean's ist die Methode der Bestimmung der *Weinsäure* mit Hülfe von citronens. Kali schwer durchzuführen.

H. Tauchert (4) behandelt zur Darstellung von *Pyrogallussäure* das aus den *Gerbsäuren* durch Kochen mit Säuren oder Alkalien erhaltene *Phlobaphen* in verschlossenen Gefäſsen bei 130 bis 160° mit einer concentrirten alkalischen Lösung von Salpeter. Unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabspaltung bildet sich Pyrogallussäure. Nun wird Kaliummanganat zuge-

(1) Dingl. pol. J. **250**, 36. — (2) Dingl. pol. J. **249**, 505 (Patent). — (3) Dingl. pol. J. **250**, 371. — (4) Ber. 1883, 2327 (Patent).

setzt, mit Salzsäure neutralisirt, und durch Zusatz von mehr Salzsäure Kaliumpermanganat gebildet, welches die Nitrite wieder in Nitrate überführt. Durch Eindampfen wird Kaliumchlorid und Natriumnitrat abgeschieden; Manganchlorür wird als Sulfid gefällt (?) und durch weiteres Eindampfen des Filtrats die Pyrogallussäure gewonnen.

Nach W. Hentschel (1) werden *Salicylsäure* und alkylirte Phenole aus *Phenylkohlensäureestern* gewonnen, indem man letztere mit äquivalenten Mengen von Alkali (geschmolzenes Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat resp. Natriumhydroxyd und Alkohol) in einer indifferenten Atmosphäre auf 200° erhitzt. Es destilliren Phenol resp. Phenetol ab, während *Natriumsalicylat* zurückbleibt; durch Lösen in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure kann aus dem Rückstand *Salicylsäure* gewonnen werden. Die Processe verlaufen nach den Gleichungen : $CO(OC_6H_5)_2 + C_2H_5ONa = C_6H_4(OH)CO_2Na + C_6H_5OC_2H_5$ und $CO(OC_6H_5)_2 + NaOH = C_6H_4(OH)CO_2Na + C_6H_5OH$. Der *Diphenylkohlensäureester* wird erhalten durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Phenolnatrium, Waschen des erhaltenen Productes mit verdünnter Natronlauge und Wasser und folgende Destillation. In analoger Weise können auch andere *Phenylkohlensäurealkylester* verwendet werden, z. B. $CO(OC_6H_5)OC_2H_5 + C_6H_5ONa = C_6H_4(OH)CO_2Na + C_6H_5OC_2H_5$.

Die Farbwerke zu Höchst (2) stellen *Zimmtsäure* aus *Benzylidenaceton* durch Einwirkung von Hypochloriten, Hypobromiten oder Hypojoditen dar. 15 Thle. Benzylidenaceton werden in einer Lösung von 48 Thln. Brom in 650 Thln. 4procentiger Natronlauge gelinde erwärmt und nach der Abscheidung des gebildeten Bromoforms die Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure ausgefällt. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich : $C_6H_5CH{=}CH{-}COCH_3 + 3\,NaOCl = 2\,NaOH + CHCl_3 + C_6H_5CH{=}CH\,.\,CO_2Na$. In ähnlicher Weise läfst sich aus *o-Mononitrobenzylidenaceton o-Mononitrozimmtsäure* darstellen.

(1) Dingl. pol. J. **250**, 427 (Patent); Monit. scientif. [3] **13**, 1118 (Patent). — (2) Ber. 1883, 449.

Explosive Körper; Zündmassen.

Mallard und Le Chatelier (1) haben die *Verbrennungserscheinungen explosiver Gasgemische* einer eingehenden Untersuchung unterzogen (2). Aus der sehr umfangreichen Arbeit seien hier nur die Resultate der Studien über die Entzündungstemperatur solcher Gasgemenge mitgetheilt. Danach liegt die Entzündungstemperatur des Knallgases bei 555°; diejenige eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei 655° und jene eines Gemenges von Grubengas und Sauerstoff bei 650°. Beimengungen von indifferenten Gasen beeinflussen die Entzündungstemperatur nicht wesentlich; gleiche Volumina von Kohlenoxydgemisch und Kohlensäure haben eine Entzündungstemperatur von 700°. Ein Gemenge von Grubengas und Luft oder Sauerstoff entzündet sich erst dann, wenn dasselbe eine gewisse Zeit ($^1/_{10}$ Secunde) auf oder über die Entzündungstemperatur erwärmt wird; die Verzögerung der Entzündung ist um so bedeutender, je kleiner der Unterschied zwischen der Temperatur des Gases und der Entzündungstemperatur ist und die Menge des indifferenten Gases wächst.

Auch auf der Grube Heinitz bei Saarbrücken sind Analysen (3) des ausziehenden *Ventilator-Wetterstromes* vermittelst eines verbesserten Coquillon'schen *Grisoumeter's* ausgeführt worden, welche folgende Resultate gaben :

Am 19.	September	1881 . .	0,568	Proc.	CO_2	und	0,184	Proc. CH_4.
„ 20.	„	„ . .	0,567	„	„	„	0,184	„ „
„ 24.	„	„ . .	0,488	„	„	„	0,187	„ „
„ 26.	„	„ . .	0,472	„	„	„	0,157	„ „
„ 27.	„	„ . .	0,544	„	„	„	0,122	„ „
„ 30.	„	„ . .	0,422	„	„	„	0,173	„ „
„ 11.	October	„ . .	0,438	„	„	„	0,130	„ „
„ 12.	„	„ . .	0,488	„	„	„	0,179	„ „

T. W. Tobin hat einen Vortrag (4) über *explosiven* und gefährlichen *Staub* gehalten. Er bespricht in demselben die

(1) Ann. min. [8] **4**, 274. — (2) Siehe JB. f. 1880, 138. — (3) Dingl. pol. J. **247**, 427 und Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882, 251. — (4) Chem. News **47**, 149.

Ursachen der so häufig vorkommenden Mühlenbrände und findet, daſs dieselben zumeist durch Entzündung des *Mehlstaubes* in den Staubschächten entstehen. Durch Messungen der Feuchtigkeit in den verschiedenen Räumlichkeiten der Mühle konnte Er constatiren, daſs durch die beim Mahlen des Getreides entstehende Wärme sehr viel Feuchtigkeit des Getreides an die Luft des Mahlraumes abgegeben wird, daſs jedoch in Folge dessen der Mehlstaub relativ trocken durch die Staubkanäle abgeführt wird. Zur Verhütung von weiteren Schäden schlägt Tobin vor die Staubschächte aus solidem Material, z. B. Ziegeln oder Metall, zu erbauen und dieselben stets mit Wasserdampf zu sättigen.

G. Roberts (1) berichtete über Versuche zur Constatirung der Explosivkraft des *Nitroglycerins* und *Dynamites*. Danach ist die entwickelte Kraft bei der Explosion einer Tonne Dynamit gleich 45675 Fuſstonnen, jene einer Tonne Nitroglycerin gleich 64452 Fuſstonnen und endlich einer Tonne *Sprenggelatine* gleich 71050 Fuſstonnen. Würde man einen Cubus von Bausteinen mit 96 Fuſs Seitenlänge, welcher 71000 Tonnen wiegen würde, construiren, so würde derselbe durch 1 Tonne Sprenggelatin im Maximum um 1 Fuſs gehoben werden. Die Wirkung, welche bei der Explosion auf die umgebenden Körper ausgeübt wird, steht im umgekehrten Verhältnisse zum Cubus der Entfernung vom Explosionspunkt. Wird die Sprengkraft des Dynamites gleich 1000 gesetzt, so ist jene für Nitroglycerin gleich 1411 und jene für Sprenggelatine gleich 1555.

F. A. Abel (2) hat einen Vortrag über die *Anwendung der Elektricität zur Entzündung explosiver Körper* gehalten.

Trauzl (3) besprach die *neueren Sprengstoffe;* die in Aufnahme gekommenen *Gelatinedynamite* sollen gegenüber den *Kieselguhrdynamiten* wesentliche Vortheile besitzen. Die Gelatinedynamite erhält man durch Auflösen von Collodiumwolle in Nitroglycerin und Hinzufügen von Schwarzpulverzusätzen. Dieses

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 840. — (2) Chem. News **47**, 205 (Ausz.). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 546.

Sprengmittel ist viel weniger gefährlich als die üblichen, zeigt namentlich eine hohe Unempfindlichkeit gegen Stofs und besitzt eine gröfsere Sprengwirkung als Guhrdynamit. Diese Vortheile erhöhen sich noch wesentlich, wenn man zum Gelatinedynamit etwas *Kampher* zusetzt. Nach Versuchen explodiren: *Guhrdynamit*, langsam von 60° erhitzt, bei 180°, Guhrdynamit rasch erhitzt bei 200°, reine *Sprenggelatine* bei 240°; Sprenggelatine mit 4 Proc. Kampher versprüht nur bei 300 bis 330°. *Gelatinedynamite* erfordern zur Entzündung starke *Zündpatronen* (60 Proc. Nitroglycerin und 40 [illegible] einer eigenthümlich dargestellten Nitrocellulose). Dei [illegible] e hat ferner zur Beurtheilung der relativen Kraft verschie [illegible] r Sprengmittel einen *Apparat* construirt.

Aus einem Berichte *übe* [illegible] *ngstoffe* (1) ist Folgendes hervorzuheben. Auf den Saar [illegible] r Gruben und im Bergrevier Aachen sind zahlreiche Vers [illegible] t dem Körner'schen *Schlagwetterapparat* ausgeführt wo [illegible] welche das Resultat gaben, dafs die Körner'sche *Lam* [illegible] ne praktische Bedeutung für den Bergbau hat. — Th. Moore und Ch. S. Smith haben ein Patent auf die Herstellung und Verwendung von *Kalkpatronen* zum Sprengen von Steinkohlen und Gesteinen genommen; die mit gebranntem gemahlenem Kalk gefüllte Patrone wird in das Bohrloch eingesetzt und Wasser eingeprefst. — Nach Dolliak ist das Vorkommen von *Metallstaub* im *Schiefspulver* auf die Abnutzung der Maschinen bei der Herstellung desselben zurückzuführen; dies ist um so mehr der Fall, je feiner der Pulversatz und je inniger derselbe gemischt ist. — Nach den „Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens", 1882 Seite 276 und 278, ist die *Strohnitrocellulose* sehr unbeständig, da dieselbe nitrirtes Fett, Wachs, Harz und nitrirte Proteïnstoffe enthält; da letztere Körper sehr zersetzlich sind, befördern sie die Zersetzung der Nitrocellulose ungemein. — C. H. Himly und L. v. Trützschler-Falkenstein stellen *Schiefs-* und *Sprengpulver* aus Salpeter, chlorsaurem Kalium und einem festen

(1) Dingl. pol. J. **248**, 427, 509.

Kohlenwasserstoff (Paraffin, Kautschuk, Asphalt, Pech u. dgl.), in stöchiometrischen Verhältnissen für vollkommene Verbrennung, dar; dieses Gemenge wird mit einem flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoff gemischt, Platten geformt, der flüchtige Kohlenwasserstoff abdestillirt und aus dem festen Rückstande verschiedene Korngröfsen gewonnen. — E. S. Clark macht die bei der Entzündung von *Sprengstoffen* in Bohrlöchern sich entwickelnden *Gase* dadurch unschädlich, dafs Er den Sprengstoff auf allen Seiten mit einem Gemenge von 90 Thln. Soda, 7 Thln. Kreide, 2 Thln. Braunstein und 1 Thl. Seife umgiebt.

J. Schulhof (1) stellt einen *wetterbeständigen Sprengstoff* dar, indem Er Strähne von *Schiefsbaumwolle* erst in einem Bad, bestehend aus 80 Proc. Schwefelkohlenstoff und 20 Proc. fein gepulvertem Salpeter wäscht, hierauf mit reinem Schwefelkohlenstoff nachspült und dann in eine Mischung von 80 Thln. Collodium und 20 Thln. Schwefelkohlenstoff taucht. Die Schiefsbaumwolle erhält hierdurch einen allmählich erhärtenden filzartigen Ueberzug, ohne dafs der Explosionsfähigkeit Eintrag gethan wird.

J. Polkinghorne (2) empfiehlt als *Sprengstoff* ein Gemenge von 9 Thln. *Kaliumchlorat*, 2 Thln. Kohlehydrat (Zucker), 1 Thl. Mehl und 1 Thl. *Blutlaugensalz*.

Wie der unten angegebenen Quelle (3) entnommen werden konnte, ist in Pribram und in Idria ein neuer *Explosivstoff*, genannt *Bronolith* (nach dem Entdecker B. v. Brones), versucht worden, welcher gegenüber den bekannten Sprengstoffen ganz aufserordentliche Vortheile zeigen soll. Dieser Explosivstoff soll sehr haltbar, in der Handhabung ganz ungefährlich sein und ist bei demselben die Gasentwickelung bei 0° und 760 mm Druck gegenüber den bekannteren Explosivstoffen eine unverhältnifsmäfsig gröfsere, wie folgende Tabelle zeigt:

(1) Ber. 1883, 2941 (Patent). — (2) Ber. 1883, 2941 (Patent). — (3) Chem. Centr. 1883, 191.

Schiefspulver	0,193 L. Gas.
Weifses Pulver . . .	0,406
Nitroglycerin . . .	0,800
Schiefsbaumwolle . .	0,801
Bronolith	3,234

Oscar Guttmann (1) berichtete ausführlich über die *englische Explosivstoffindustrie*, worauf hier lediglich hingewiesen werden kann.

Thonwaaren; Glas.

Aus einer Reihe von Aufsätzen über die *Herstellung von Glas* in Dingler's pol. Journal (2) ist nur Folgendes als hierher gehörig zu erwähnen. — Nach O. Korschelt (3) gewinnt man aus Thonerde, Kieselsäure und Kalk ein *weifses Glas*, wenn der Glassatz so gewählt wird, dafs derselbe aus 55 bis 67 Thln. Kieselsäure, 10 bis 18 Thln. Thonerde und 35 bis 15 Thln. Kalk besteht. Als Rohstoffe sollen dienen : Meifsner Porcellanerde (welche 77 Proc. SiO_2, 18 Proc. Al_2O_3 und 5 Proc. H_2O enthält) und eisenfreier Kalkspath oder gebrannter Kalk. Der Kalk kann ganz oder theilweise durch Magnesia oder Baryt ersetzt werden. Die Verarbeitung geschieht im Siemens'schen oder *Windofen*. Gegenüber Säuren verhält sich dieses Glas ebenso wie die bekannten Kalknatrongläser, so lange das Verhältnifs SiO_2 : RO (Al_2O_3 dreifach gerechnet) das Verhältnifs 1 : 1,05 nicht übersteigt. Die Widerstandsfähigkeit wird durch Ersatz des Kalks durch Magnesia nicht geändert; ist aber Kalk durch Baryt oder Natron vertreten, so ist das Glas weniger widerstandsfähig. Ein stark lichtbrechendes Glas (Brechungsexponent 1,56), welches sich vorzüglich zur Herstellung von Linsen eignen soll, erhält man aus obigem Glase durch Ersatz von Kalk

(1) Dingl. pol. J. 249, 455, 509. — (2) Dingl. pol. J. 248, 284; 249, 335; 250, 406. — (3) D. R. P. Nr. 24227 vom 4. October 1882.

urch 5 bis 7 Proc. Natron. — E. Heufser (1) gewinnt *Glas* Schachtöfen durch Niederschmelzen von aus dem Glassatz iit in der Wärme flüssigem *Steinkohlentheerasphalt* erhaltenen Stücken unter Anwendung von erhitzter Gebläseluft. Der Glasatz besteht aus Natriumsulfat, Calciumsulfat und Kieselsäure; lie entweichenden Gase, aus Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd bestehend, sollen zur Herstellung von *Sulfiten* resp. zum Heizen verwendet werden. In ähnlicher Weise soll *Wasserglas* aus Natriumsulfat, Kieselsäure und *Steinkohlentheerpech* gewonnen werden.

Sidot (2) hat der Pariser Academie Proben des von Ihm entdeckten *Phosphorglases* (3) vorgelegt.

M. Müller (4) hat eine im Handel vorkommende *Aetzinte für Glas* untersucht und gefunden, dafs dieselbe aus einer urch fein vertheiltes *Baryumsulfat* getrübten Lösung von *Fluorwasserstofffluorammonium* und *Oxalsäure* bestand. Versuche zur Darstellung dieser Aetztinte ergaben als bestes Resultat, gleiche Theile Fluorwasserstofffluorammonium und gefälltem etrockneten Baryumsulfats innig zu mischen und das Gemenge uccessive mit rauchender Flufssäure zu übergiefsen, bis nach em Rühren die Masse ziemlich dünnflüssig ist. Mit dieser Tinte ann mit jeder Stahlfeder geschrieben werden. Die Aetzung t in etwa 15 Sekunden beendigt. Das Baryumsulfat wirkt s Verdickungsmittel und mufs sorgfältigst bereitet, die Tinte mufs ferner in Guttaperchaflaschen oder im Innern mit Wachs berzogenen Glasflaschen aufbewahrt werden.

Aus einem Bericht in Dingler's Journal (5), betitelt Zur Herstellung und Prüfung von *Cement*" ist Folgendes herorzuheben. — L. Roth (6) stellt Cement durch Formen von Ziegeln aus einem Gemenge von *Hochofenschlacke*, Kalk und *Bauxit*, Brennen und Mahlen derselben dar. — C. Heintzel (7)

(1) D. R. P. Nr. 23950 vom 23. Januar 1883. — (2) Compt. rend. **96**, 1708. — (3) JB. f. 1877, 1166. — (4) Chem. Centr. 1883, 767 (Ausz.). — 5) Dingl. pol. J. **247**, 257. — (6) D. R. P. Nr. 19800 vom 2. Februar — (7) Thonindustriezeitung 1883, 9.

theilt behufs Untersuchung von *Portlandcement* auf Verfälschung durch *Schlackenmehl* mit, dafs eine chemische Analyse eines solchen Productes nicht völlig mafsgebend sei; ein hoher Mangan- und Schwefelgehalt macht jedoch den Cement der Verfälschung verdächtig. Zur weiteren Prüfung dient das spec. Gewicht des Cementes; 1 Liter reiner *Cement*, lose in das Gefäfs geschüttelt, wiegt 1288 g, eingerüttelt 1840 g; 1 Liter *Schlackenmehl* wiegt 1100 resp. 1500 g. Ebenfalls kann durch Analyse des Schlämmrückstandes, jedoch nur qualitativ, die Verfälschung nachgewiesen we Unter dem Mikroskope läfst sich ferner deutlich poröser, ähnlicher grauer Cement von glasiger, scharfkantiger, w ler grünlicher Schlacke unterscheiden. Auch hinsicht Anrührens mit Wasser, sowie des Aussehens der Bruchst ;t sich ein wesentlicher Unterschied.

Auf einen Bericht (1) erfälschungen von *Cement*, erstattet von R. Dyckerh der sechsten Generalversammlung des Vereins deutscher ntfabrikanten in Berlin, kann hier nur verwiesen werden.

E. Landrin (2) studirte die Einwirkung des Wassers auf den *Kalk* von *Theil*, wobei Er fand, dafs dabei ein grofser Theil des Kalkes in Lösung geht, während als unlöslich das *Calciumsilicat* $3 SiO_2 . 4 CaO$, welches Er bereits früher beschrieben hat (3) und nun mit dem Namen *Puzzo-Portland* belegt, nebst Calciumaluminat zurückbleiben.

Derselbe (4) hat ferner mehrere *Puzzolanerden* untersucht und dabei vor Allem auf die in Salzsäure lösliche *hydraulische Kieselsäure* (5) Rücksicht genommen. Er fand :

In Salzsäure löslicher Theil :

Kieselsäure	1,90	1,15	0,45	0,25
Thonerde und Eisenoxyd	23,80	31,90	25,85	4,53
Kalk	2,60	1,50	5,60	2,25
Magnesia	1,40	0,83	2,50	0,60
Alkalien u. s. w.	0,75	0,12	0,75	0,12.

(1) Dingl. pol. J. 248, 245. — (2) Compt. rend. 96, 1229. diesen JB. S. 1686. — (4) Compt. rend. 96, 491. — (5) Siehe di

In Salzsäure unlöslicher Theil :

Kieselsäure	41,70	37,80	44,70	74,80
Thonerde und Eisenoxyd	10,60	7,56	2,25	13,80
Kalk	6,05	3,20	4,05	1,80
Magnesia	1,29	3,05	1,36	0,06
Alkalien u. s. w.	1,16	0,49	0,74	0,44.

Somit war die ganze hydraulische Kieselsäure als Kalksalz im in Salzsäure unlöslichen Theile enthalten.

Aus einem Aufsatze (1) von C. Lauth über die Fabrikation von *blauem Porcellan* (mittelst Kobaltoxyd gefärbt) ist hervorzuheben, daſs die Zusammensetzung der Verbrennungsgase beim Brennen der Farbe von wesentlichem Einfluſs auf die Schönheit derselben ist. So ergab sich bei der Zusammensetzung der Gase : Kohlensäure 12,5 und Sauerstoff 8,5 für 100 Volumina Gas, eine schöne blaue Farbe des Porcellans; bei einer Zusammensetzung der Gase : Kohlensäure 13,5 bis 14 und Sauerstoff 6,5 bis 6 für 100 Volumina Gas, wurde ein graublau gefärbtes Porcellan erhalten.

C. Bischof (2) hat einige besonders ausgesuchte *amerikanische Thone* untersucht, welche sich durch hohen Gehalt an Thonerde und *Titansäure* und geringen Gehalt an Kalk, Magnesia, Kali und Sand auszeichnen. Die von Ihm gefundenen Werthe differiren mitunter sehr stark mit denen von H. Cock (3) erhaltenen.

H. Seger (4) hat sich eingehend mit den *Glasuren* für verschiedene *Thonwaaren* beschäftigt. Aus Seinen Untersuchungen geht hervor, daſs die Glasur quantitativ gegen die Masse des Scherbens zurücktritt; die Grenzen der Zusammensetzung der Glasuren sind für gewöhnliches Irdengeschirr, sowie für feine Fayence, $RO . 1{,}5 SiO_2$ bis $RO . 3 SiO_2$, für deutsches und englisches Steingut $RO . 0{,}1 Al_2O_3 . 2{,}5 SiO_2$ bis $RO . 0{,}4 Al_2O_3 . 4{,}5 SiO_2$, für Porcellanglasuren $RO . 0{,}5 Al_2O_3 . 5 SiO_2$ bis $RO . 1{,}25 Al_2O_3 . 12 SiO_2$. Ein steigender Gehalt an Thonerde erhöht den Schmelzpunkt, ähnlich wie die Kieselsäure, wesentlich. Die Einführung der

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 569. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 167. — (4) J. **248**, 168.

Thonerde bietet übrigens auch ein Hülfsmittel, um das Verhältnifs der eigentlichen Flufsmittel zur Kieselsäure in einer Weise zu verschieben, dafs das Sättigungsverhältnifs dieser gegen einander die angegebenen Grenzwerthe überschreiten darf, ohne dafs Entglasen, Ablaufen oder Einsuppen zu befürchten ist. Die Ursache des Haarrissigwerdens sowie des Absprengens der Glasur liegt in der verschiedenen Ausdehnung des Scherbens und der Glasur durch die Wärme. Er findet ferner, dafs zur Herstellung von farbigen Glasuren die Methode der Ersetzung des farblosen Flufsmittels durch Metalloxyde in äquivalenten Verhältnissen, insbesondere für die Glasur des *Seger-Porcellans*, die besten Resultate giebt. Die letzterwähnte Glasur besitzt die Zusammensetzung $RO . 0,5 Al_2O_3 . 5$ bis $6 SiO_2$, in welche man nach äquivalenten Mengen für Kalk *Kobaltoxydul*, *Nickeloxydul* oder *Kupferoxyd*, für Thonerde *Chromoxyd*, *Eisenoxyd*, *Manganoxyd* und *Uranoxyd* einführen kann, um eine Farbenskala zu erhalten, deren Glieder nicht nur eine gleiche chemische Constitution, sondern auch beinahe denselben Schmelzpunkt besitzen. Auf diesem Porcellan läfst sich ferner das *Kupferoxydulroth* erzeugen.

W. Schumacher (1) hat sich ebenfalls mit dem Einflufs der zusammensetzenden Materialien auf die Natur der *Glasuren* beschäftigt. Zur Feststellung des Verhaltens des *Calciumsilicates* zu den *Alkalisilicaten* wurden Kalk, Soda und *Feuerstein* in den folgenden Formeln entsprechenden Verhältnissen gemengt und bei 1100° geschmolzen :

Nr. 1) $3 (CaO . SiO_2) . 3 (NaO . 2 SiO_2)$.
Nr. 2) $3 (CaO . SiO_2) . 5 (NaO . 2 SiO_2) . (NaO . SiO_2)$.
Nr. 3) $3 (CaO . SiO_2) . 6 (NaO . 2 SiO_2) . 3 (NaO . SiO_2)$.
Nr. 4) $3 (CaO . 2 SiO_2) . 6 (NaO . 2 SiO_2)$.
Nr. 5) $3 (CaO . 2 SiO_2) . 6 (NaO . 2 SiO_2) . 9 (SiO_2)$.

Das Gemenge Nr. 1) stellte eine grofsblasige, glasartige Masse dar, an deren Oberfläche sich zahlreiche glänzende, krystallinische Flächen zeigten, Nr. 2) und Nr. 3) gaben getrübte,

(1) Dingl. pol. J. 248, 170.

Nr. 4) und 5) vollkommen durchsichtige Gläser. In ähnlicher Weise wurden *Bleiglasuren* hergestellt, welche folgende Zusammensetzung und beistehendes Verhalten zeigten :

$(CaO . SiO_2)$. $(PbO . 2 SiO_2)$, grofsblätterige durchscheinende Schmelze;
$(CaO . SiO_2) . 1,5 (PbO . 2 SiO_2) . 0,5 (PbO . SiO_2)$, fast blasenfreies Glas;
$(CaO . SiO_2) . 0,5 (PbO . 2 SiO_2) . 0,5 (PbO . SiO_2) . (NaO . 2 SiO_2)$, völlig krystallinische Masse;
$2 (CaO . SiO_2) . (PbO . SiO_2) . (BO_3)$, vollkommenes Glas;
$(CaO . SiO_2) . (CaO . BO_3) . (NaO . 2 SiO_2)$, entglaste krystallinische Masse;
$(CaO . SiO_2) . 3 (CaO . SiO . BO_3) . (CaO . BO_3) . 3 (NaO . 2 SiO_2)$, vollkommenes Glas;
$3 (CaO . SiO_2 . BO_3) . 2 (CaO . BO_3) . 3 (NaO . 2 BO_3)$, vollkommenes Glas.

J. Morrison (1) besprach die Vortheile der von Ihm erzeugten, Säuren widerstehenden *Ziegelsteine;* dieselben sollen sich besonders für Glowerthürme eignen. — Hierzu machte E. Parry (2) eine ergänzende Bemerkung.

A. Frank (3) gewinnt *poröse Steinmassen* aus künstlich dargestellter oder natürlich vorkommender, feinzertheilter Kieselerde (oder Kieselguhr) durch Mengen mit verbrennlichen organischen Stoffen und Alkalien resp. alkalischen Erden und Glühen der Mischung bei Zutritt oder Abschlufs der Luft; dadurch werden kohlehaltige oder kohlenstofffreie Steine erhalten. So werden als Bindemittel verwendet : weinsaures Kali, weinsaures Kalinatron, Rückstände der Zuckergewinnung aus den Rübensyrupen durch Elution, Zuckerkalklösung, Auflösungen von ätzenden, kohlensauren oder organisch-sauren Alkalien in Blut u. s. f. Um dieses poröse Material zur Absorption von Carbolsäure oder Brom verwerthbar zu machen, wird es glühenden Alkalidämpfen ausgesetzt oder sonst irgendwie mit einer Glasur versehen; diese Glasur braucht dann nur an einer Stelle weggeschafft zu werden, um gewissermafsen leicht zu verschliefsende Flaschen zu erhalten.

Kondakow (4) theilte eine Analyse der hellgelben Concretionen aus *feuerfestem Thone* von *Bachmut* mit. Derselben zu-

(1) Chem. News **47**, 55. — (2) Chem. News **47**, 154. — (3) Ber. 1883, 815 (Patent). — (4) Ber. 1883, 977 (Ausz.).

folge besitzt dieses Mineral eine Zusammensetzung, welche annähernd der Formel $R_2OSO_3 . 4(Fe_2O_3SO_3), 9H_2O . SiO_2 . 17S$ entspricht.

Eine Zusammenstellung der Neuerungen in der Herstellung von *Thon-* und *Kohlenziegeln* in Dingler's Journal (1) enthält nur Beschreibungen von Maschinen und Apparaten.

Nach L. Kefsler (2) erhält man harte ungefärbte oder gefärbte *Kalksteine* (Marmorimitation, Ornamentensteine), indem man Kalksteine mit Lösungen der *kieselfluorwasserstoffsauren* Salze des *Magnesiums*, *Aluminiums*, *Zinks*, *Kupfers*, *Chroms*, *Eisens* u. s. w. imprägnirt.

W. Wallace (3) besprach die *Ursachen des Verfalles der Bausteine*. Der Verfall steht im directen Verhältnisse zur Menge der kohlensauren Salze, welche die Bausteine (vor allem die Sandsteine) enthalten. Er untersuchte zwölf Sandsteine aus verschiedenen Brüchen und stellt die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen. Als Ursache des Verfalles dieser Bausteine giebt Derselbe die Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers an, durch welches die Carbonate gelöst werden.

G. Christel (4) hat gefunden, dafs das besonders bei sogenanntem Rohziegelbau *efflorescirende Salz* mitunter aus beinahe reinem *Glaubersalz* besteht, und vermuthet, dafs dasselbe seine Bildung dem *Eisenkies* des verwendeten Thones verdanke.

Nach dem „Metallarbeiter" (5) soll sich ein aus 2 Thln. trockenem Lehm und 1 Thl. Borax mit der hinreichenden Menge Wasser erhaltener *Eisenkitt* besonders gut für Dampfapparate, Oefen u. s. w. eignen.

(1) Dingl. pol. J. **249**, 157. — (2) Compt. rend. **96**, 1317. — (3) Chem. News **47**, 228. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 39. — (5) Ann. Phys. Beibl. **7**, 628.

Agrikulturchemie; Dünger; Desinfection.

Aus dem Ministerium in Washington erschien ein längerer cht von G. B. Loring über *Ackerbau* (1) in den vereinig- Staaten, welcher nicht nur chemische, sondern auch bota- he, entomologische und statistische Studien sowie auch Ve- ärkunde enthält. Im Auszuge ist das Werk leider nicht erzugeben.

P. Dehérain und L. Maquenne (2) haben in der *Acker-* einen *Mikroorganismus* aufgefunden, welcher sich in seinem halten und seinen Eigenschaften dem *Bacillus amylobacter* (3) ert. Dieser fermentartige Körper erzeugt Reductionspro- e, entwickelt beispielsweise aus Nitraten Stickstoff und Stick- dul; bei dieser Reduction konnten in keinem Falle Ammo- :, Amine oder Hydroxylamin nachgewiesen werden. *Zucker-* ng wird durch dieses Ferment direct oder bei Gegenwart Kreide in Buttersäuregährung versetzt und lassen sich auf e Weise die Vibrionen züchten; Aetzkalkzusatz stellt die rung sofort ein. Das Ferment wird durch Jodlösung ge- t und verhält sich überhaupt wie das Buttersäureferment. Gewinnung der *Buttersäure* aus der vergohrenen Zucker- ng empfehlen Dieselben, die Flüssigkeit bis nahe zur ckene einzudampfen, den Rückstand wiederholt mit kleinen ssermengen unter Zusatz von Borsäure zu destilliren, und Destillat nach der Neutralisation mit Natriumdicarbonat zur ckne einzudampfen.

P. de Gasparin (4) besprach eine von Faucon ein- ihrte Methode der Vernichtung der *Phylloxera* durch *Inun- on* der betreffenden *Weinländer* in Südfrankreich und führte reiche Analysen von Weinböden an; diese Methode soll r ausgebreiteten Anwendung fähig sein, sich jedoch nur für isse Böden eignen.

(1) Report of the commissioner of agriculture for the year 1883. Wash- on 1883. — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 49. — (3) JB. f. 1882, 1422; 379, 1016. — (4) Compt. rend. **96**, 1552.

C. Krauch (1) hat in der Section für landwirthschaftliches Versuchswesen der Naturforscher-Versammlung zu Eisenach einen Vortrag über die Wirkung von *zinksulfat- und kochsalzhaltigem Wasser* auf *Boden* und *Pflanzen* gehalten. Danach sind die Abflufswässer von Zinkhütten sowie kochsalzhaltige Wässer schädlich für die Vegetation. Ausgeführte Versuche haben ergeben, dafs schon Wasser, welches mit 0,5 g Kochsalz pro Liter versetzt ist, mehr Kali, Phosphorsäure und Kalk aus dem Boden aufnimmt, als Wasser ohne Zusatz von Kochsalz. Bei Wasserkulturen findet selbst in 1 procentiger Kochsalzlösung keine merkliche Wirkung auf die Pflanze statt; wurde jedoch im Boden, den eine Kochsalzlösung von 0,6 g per Liter durchrieselt hatte, kultivirt, so fand eine merkliche Beeinflussung statt. Versuche, die in ähnlicher Weise mit Zinksulfatlösungen ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate: Zink wird vom Boden zurückgehalten und dafür äquivalente Mengen Kalk, Magnesia und Kali gelöst; 0,1 g Zinksulfat per Liter in Lösung verursachte bei Wasserkulturen den Tod der Pflanzen (Gräser, Gerste und Weiden) in wenigen Tagen. Wurden Lösungen von Zinksulfat, enthaltend a) 100, b) 200, c) 400 und d) 800 mg per Liter, durch Boden filtrirt und hierauf in den Boden Gräser gesäet, so entwickelten sich dieselben bei a) und b) nur dürftig; bei c) und d) keimten noch einige Samen, starben jedoch bald ab. Der Boden im Versuche c) enthielt im lufttrockenen Zustande 0,213 Proc. ZnO, der Boden d) unter denselben Verhältnissen 0,334 Proc. ZnO. — An diesen Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Debatte.

Auch F. Storp (2) besprach in einem längeren Artikel den Einflufs von kochsalz- und zinksulfathaltigem Wasser auf *Boden* und *Pflanzen*. Auf die sehr eingehende Publikation kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

O. Kellner hat unter Mitwirkung von H. Imai (3) und J. Savano (4) Untersuchungen einiger *japanischer Bodenarten*

(1) Landw. Vers.-Stat. **28**, 468. — (2) Landw. Jahrb. **12**, 795. — (3) Landw. Vers.-Stat. **30**, 1. — (4) Landw. Vers.-Stat. **30**, 18.

ausgeführt und sich mit agrikulturchemischen Studien über die *Reiskultur* beschäftigt. Diese Arbeiten gestatten keinen Auszug, es mufs daher auf dieselben verwiesen werden.

F. Sestini (1) bemerkte, dafs Er bereits im Jahre 1861 (2) in Seiner Publikation, betitelt : „Ueber den Uebergang der Mineralsubstanzen aus dem Boden in die Pflanzen," die Anwendung der *Dialyse* für *Bodenanalysen* empfohlen habe (3).

Gawrilow (4) berichtete über die Zusammensetzung einer *Humussubstanz* aus russischem Tschernosem des Gouvernements Tula. Die Humussubstanz wurde nach der Methode von Grandeau (5) ausgezogen, sodann mit Salzsäure gefällt und mit derselben Säure gewaschen. Dieselbe enthielt ungefähr 12 Proc. Asche von der Zusammensetzung : SiO_2 = 42,12 Proc.; Fe_2O_3 = 9,8 Proc.; Al_2O_3 = 26,77 Proc.; P_2O_5 = 15,5 Proc.; K_2O = 2,4 Proc. und geringe Mengen Kalk, Magnesia und Natron. Es war somit bei Gegenwart von *Eisenoxyd* und *Thonerde* die *Phosphorsäure* in ammoniakalischer Lösung vorhanden, aus der sie durch Salzsäure niedergeschlagen werden konnte.

Gustavson (6) machte zu den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung Gawrilow's die Bemerkung, dafs die *Humussubstanz* alkoholischen Wasserstoff enthalte, welcher die Nichtfällbarkeit der Aluminium- und Eisenphosphate durch Ammoniak bedinge.

C. Virchow (7) hat eine gröfsere chemisch-geologische Studie über das *Kehdinger Moor* veröffentlicht, und M. Fleischer schrieb hierzu eine Einleitung.

P. F. Frankland und F. Jordan (8) haben die *Gase* untersucht, welche bei der Umwandlung von *Gras* in *Heu* entwickelt werden. Fein geschnittenes Gras entwickelte in Luft bei 15° in drei Tagen 3 ccm Gas, bestehend aus 46,35 Proc.

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 459. — (2) Giornale di Farmacia e Chimica, Turin 1861. — (3) Vgl. Petermann, JB. f. 1882, 1420. — (4) Ber. 1883, 977 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **40**, 74. — (5) JB. f. 1872, 994. — (6) Bull. soc. chim. [2] **40**, 74. — (7) Landw. Jahrb. **12**, 83 bis 128. — (8) Chem. Soc. J. **43**, 294.

Kohlensäure, 0,07 Proc. Sauerstoff und 53,58 Proc. Stickstoff; in dreizehn folgenden Tagen entwickelte es noch 4 ccm Gas, bestehend aus 85,33 Proc. Kohlensäure, 0,00 Proc. Sauerstoff und 14,67 Proc. Stickstoff. Eine Atmosphäre von Kohlensäure, Wasserstoff oder Sauerstoff änderte nichts an dem Resultate. Das Gras erleidet stets eine rasche Oxydation entweder durch den atmosphärischen Sauerstoff, oder dem eignen gebundenen Sauerstoff. Ist Luft vorhanden so sind die Gase reich an Stickstoff; bei höherer Temperatur (36°) wird mehr Gas erzeugt. Stets ist Kohlensäure das [illegible] roduct, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe treten [illegible] ger Menge auf. Von Wasser umgeben entwickelt [illegible] affache Volumen Gas und ist dieses reich an Wasserst[illegible] Wasser ist dann Milchsäure, Essigsäure und wahrschein[illegible] pionsäure enthalten. Enthält das Wasser gährungswid[illegible] el, wie Phenol oder Sublimat, oder wurde das Gras vorher [illegible] npft, so entwickeln sich keine Gase.

D. P. Penhallow (1 [illegible] ete über die in einem eigenen Werke erschienenen, von [illegible], Gilbert und Sohn ausgeführten botanischen und Agrikulturstudien bei *Wiesengrasbau*.

Dael von Koeth-Sörgenloch (2) hat Anbauversuche mit verschiedenen Sorten *Runkelrüben* ausgeführt. Unter vollkommen gleichen Verhältnissen aufgewachsen zeigten die verschiedenen Runkelrüben bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

	Mark	Saft	Spec. Gew.	Trockensubst. d. Saftes	Zuckergehalt Sacch.-Grade
Oberndorfer	3,9	96,1	1,044	9,8 Proc.	10,8
Des Barres	4,0	96,0	1,041	10,4 „	10,1
Walzenrunkeln	4,2	95,8	1,040	11,2 „	9,9
Riesen-Mangold	3,2	96,8	1,043	11,9 „	10,6
Riesen-Mammouth	4,0	96,0	1,036	7,4 „	8,9.

Das spec. Gewicht des Saftes wurde bei 15° und die Trockensubstanz bei 100° ermittelt.

V. Jodin (3) hat Kulturversuche angestellt, um die Rolle

(1) Sill. Am. J. [3] **26**, 395. — (2) Landw. Vers.-Stat. **28**, 451. — (3) Ann. chim. phys. [5] **30**, 485.

er *Kieselsäure* in der Vegetation des *Mais* festzustellen. Dieelben haben ergeben, dafs die Maispflanze selbst bei vollstäniger Abwesenheit der Kieselsäure vollkommen gedeiht.

Hervé Mangon (1) beschrieb die Cultivirung der *Eisfeige (Mesembrianthemum crystallinum)* und theilte einige von Schloesing ausgeführte Analysen der Asche dieser Pflanzen nit. In dieser Asche findet sich sehr viel *Kalium* und relativ iel *Chlor*, so dafs dieselbe mit Vortheil zur Gewinnung von *Potasche* und Chlor verwendet werden könnte.

A. Houzeau (2) besprach die Einflüsse des Sonnenlichts nd der Regenfälle auf den *Ammoniakgehalt der Regenwässer* (3).

Nach F. Röder (4) genügen 3 bis 6 Tropfen des officiellen *dialysirten Eisenhydroxyds*, um in einem Liter Ohio-*Vasser* die festen suspendirten Körper niederzuschlagen. Zwei 'ropfen dieses Reagenses sind nöthig, um mit einem Tropfen Blut gefärbtes Wasser vollkommen zu klären. *Albuminoïde* sorie wahrscheinlich viele andere organische Substanzen werden urch dieses Mittel gefällt; der alles Eisen enthaltende Niederchlag kann leicht von dem nun farb-, geruch- und geschmacksen Wasser getrennt werden. Für technische Zwecke schlägt Röder die Verwendung von *Eisenchlorid* und *Natriumcarboat* vor; die hierbei sich bildende geringe Menge von Chlornarium kann nicht in Betracht kommen.

Gestützt auf die Versuche von Märcker (5) empfiehlt E. Pott (6), die *Biertreber* behufs Aufbewahrung zu trocknen. Seinen analytischen Resultaten zufolge benachtheiligt vorheriges Ausschleudern oder Pressen den Werth der Biertreber nicht. Die so conservirten Biertreber sollen einen hohen Nährwerth esitzen und aufserdem ein sehr gesundes *Futtermittel* bilden.

A. Andouard und V. Dézaunay (7) haben den Einufs der Fütterung mit *Diffusionsrückständen aus Zuckerfabriken*

(1) Compt. rend. **96**, 80. — (2) Compt. rend. **96**, 259. — (3) Vgl. JB. 1876, 192. — (4) Scientif. Proceedings Ohio Mech. Inst. 1883, 136 (Ausz.). — (5) Dingl. pol. J. **247**, 123. — (6) Dingl. pol. J. **247**, 267. — (7) Compt. end. **97**, 809.

auf die [illegible]ch studirt, und dabei gefunden, dafs durch diese Fütterung sofort eine Vergröfserung des Milchertrages (32 für 100) eintritt, dabei der Caseïngehalt und Salzgehalt gleich bleibt, dagegen der Buttergehalt (12,40 für 100) und der Zuckergehalt (23,64 für 100) wesentlich steigt. Endlich besitzt eine solche Milch einen weniger angenehmen Geruch und eine gröfsere Neigung zum Sauerwerden.

G. Kühn, F. Gerver, M. Schmöger, A. Thomas, O. Kern, R. Struve und O. Neubert (1) haben Ihre vierjährigen Versuche ü[illegible]*ulichkeit der Weizenkleie* und deren Veränderungen [illegible]iedene Arten der Zubereitung und Verabreichung sowie [illegible]e Verdaulichkeit des *Wiesenheus* im trockenen und a[illegible]teten Zustande veröffentlicht. Auf diese sehr eingehe[illegible]uchungen kann hier nur verwiesen werden.

H. Y. D. Scott [illegible] Patent auf die Behandlung von *Phosphaten* und sticks[illegible]gen Stoffen zur Bereitung von *Dünger* genommen. Dan[illegible]rd einerseits das gepulverte Phosphat mit so viel Schw[illegible]ure behandelt, dafs alle Phosphorsäure in Freiheit gesetzt wird, andererseits *Magnesia* (aus gebranntem Dolomit durch Waschen erhalten) in Gaswasser vertheilt, Kohlensäure eingeleitet und gerührt, wodurch Ammoniummagnesiumcarbonat entsteht; das Doppelcarbonat wird abgeschieden und die Flüssigkeit mit Magnesia und Phosphorsäure versetzt, wodurch alles *Ammoniak* als phosphors. Ammoniakmagnesia ausfällt. Das Doppelcarbonat wird mittelst Schwefelsäure oder Phosphorsäure behandelt und schliefslich die resultirenden Salze gemischt. Die Phosphorsäurelösung wird mit Magnesia, Kalk oder stickstoffhaltigen Abfallstoffen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, neutralisirt.

F. J. Lloyd (3) verfährt zur Bestimmung der unlöslichen *Phosphate* in den *Superphosphaten* des Handels auf folgende Weise. In einer gewogenen Menge Substanz werden die lös-

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 1 bis 214. — (2) Ber. 1883, 266 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 1174.

lichen Phosphate mit Wasser sorgfältig ausgezogen und der Rückstand geglüht; durch Lösen in Salzsäure und Abfiltriren kann man die *Silicate* trennen und im Filtrate dann mittelst Ammoniak die Phosphate wieder niederschlagen und nach dem Glühen wägen. Nach Demselben können diese *unlöslichen Phosphate* in solche, die nach dem Glühen weifs und in solche, welche bei analoger Behandlung roth erscheinen, eingetheilt werden. Die *weifsen* unlöslichen Phosphate finden sich nur in Producten aus Superphosphatfabriken, in denen Knochen verarbeitet werden (1). Die *rothen Phosphate* gaben bei der Analyse 32,53 Proc. Kalk, 31,89 Proc. Eisenoxyd und 35,77 Proc. Phosphorsäure.

H. A. Huston (2) prüfte den Einflufs der Zeit und der Temperatur auf die Löslichkeit der *Phosphorsäure* in *Handelsdüngern* in einer Lösung von *Ammoniumcitrat*. Von einem solchen Dünger, enthaltend 20,28 Proc. P_2O_5, löste eine Ammoniumcitratlösung vom spec. Gewicht 1,09 bei 40° :

In 30 Minuten	4,01 Proc. P_2O_5.
„ 45 „	4,97 „ „
„ 60 „	5,92 „ „

Für den Fall der Verwendung eines grofsen Ueberschusses von Ammoniumcitrat (über 40 Mol. Citrat auf 1 Mol. Phosphat) ist nach Seiner Hypothese die Menge des Gelösten in jedem Momente proportional der noch vorhandenen, auf gleiche Weise löslichen Phosphorsäure (3). Auf Grund dieser Hypothese ist der wahrscheinlichste Grenzwerth der Löslichkeit unter den genannten Bedingungen 7,8 Proc. des rohen Phosphats oder 38 Proc. der gesammten Phosphorsäure. Dieser Calculation zufolge würden sich für die oben angegebenen Beobachtungszeiten folgende Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ergeben an Procenten gelöster Phosphorsäure (Anhydrid) :

	Bestimmt	Berechnet	Differenz
30 Minuten	4,01	3,91	0,10
45 „	4,97	5,05	0,08
60 „	5,92	5,86	0,06.

(1) JB. f. 1882, 1429. — (2) Scientif. Proceedings Ohio Mech. Inst. 1883, 134 (Ausz.). — (3) Scientif. Proceedings Ohio Mech. Inst. 1882, 167 (Ausz.).

Derselbe besprach schliefslich die üblichen Methoden der Bestimmung der *zurückgegangenen* Phosphorsäure mittelst Ammoniumcitrat (1) und wies auf die grofsen Fehlerquellen hin, welche durch Zeit- und Temperaturverschiedenheiten entstehen können.

M. Märcker (2) hat durch Versuche constatirt, dafs das „Zurückgehen“ der löslichen *Phosphorsäure* in den *Superphosphaten*, wenn dieselben in verzinnte Blechbüchsen verpackt sind, ein sehr bedeutendes (bis 1,43 Proc. der löslichen Phosphorsäure) ist und jedenfalls von der Einwirkung des *Superphosphates* auf das *Zinn* der Büchse herrührt.

M. Fleischer (3) hat in Gemeinschaft mit A. König und R. Kifsling weitläufige Studien über das Verhalten schwerlöslicher *Phosphate* im *Moorboden* und gegen einige schwache Lösungsmittel veröffentlicht.

P. Wagner (4) hat unter Mitwirkung von W. Rohn, H. Prinz, Th. Wetzke, Ch. Meyer und L. Laatsch einen langen Aufsatz, betitelt „Beiträge zur Ausbildung der *Düngungslehre*“ geschrieben, auf welchen hier nur verwiesen werden kann.

M. Fleischer (5) schrieb einen Aufsatz über die Materialien zur Düngung und Meliorirung des *Moorbodens*, in welchem Er sich auf Seine (6), A. König's (7) und R. Kifsling's (8) Arbeiten stützt.

E. Reichardt (9) hat ein unter dem Namen *Kieselsäure-Poudrette* in den Handel kommendes *Düngemittel* untersucht. Er fand: lösliche Phosphorsäure 0, Gesammtphosphorsäure [illegible], Stickstoff 0,30, Kali 0,15, Sand und Thon 82,80, lösliche Kieselsäure 11,05 (in Kali), lösliche Kieselsäure 0,05 (in Säure) für 100 Thle. des Düngmittels; dasselbe ist demnach völlig werthlos.

(1) Vgl. JB. f. 1871, 901; f. 1873, 254, 1049; f. 1874, 1146; f. 1879, 1125; f. 1880, 1335; f. 1881, 1171, 1286; f. 1882, 1430 f. — (2) Chem. Centr. 1883, 797 (Ausz.). — (3) Landw. Jahrb. 12, 129, 193. — (4) Landw. Jahrb. [illegible] 583 bis 748. — (5) Landw. Jahrb. 12, 203. — (6) In den JB. nicht übergegangen. — (7) JB. f. 1882, 1423. — (8) In den JB. nicht übergegangen. — (9) Rep. anal. Chem. 1883, 226.

Grigorieff (1) berichtete über neue Lager von *mineralischem Dünger* im Gouvernement Riazan (2). — Derselbe hat den dort vorkommenden *Sandstein* und *Sand* einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dafs in ersterem der Hauptbestandtheil ein *Cement* ist, der aufser etwas Thon im Wesentlichen Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat und braunen *Hämatit* enthält; im Sande spielen diese Bestandtheile eine secundäre Rolle. Die Sandsteine bestehen aufser aus dem erwähnten Cement noch aus Tricalciumphosphat und *Glauconit*. Der grüne Sand besteht im Wesentlichen aus Glauconit.

E. Güntz (3) analysirte einen *Guano* aus dem mächtigen Lager der Aves-Inseln, an der Küste von Venezuela, und fand in demselben 7,03 Proc. organische Substanz, 42,62 Proc. Kalk, ,03 Proc. Magnesia, 0,14 Proc. Kali, 0,22 Proc. Ammoniumoxyd, 33,12 Proc. Phosphorsäure und 0,284 Proc. Gesammtstickstoffgehalt.

E. Chevreul (4) hat aus einem *Guano* eine weifse Substanz abgeschieden, die aus saurem Ammoniumcarbonat, Kaliumsulfat und Wasser bestand.

A. Andouard (5) untersuchte den *Guano* von den Inseln des *Cap Vert* und fand für denselben folgende Zusammensetzung :

Feuchtigkeit	15,21 Proc.
Organischer Stickstoff	0,28 „
Stickstoff als Ammoniak . . .	0,04 „
Organische Stoffe	10,63 „
Phosphorsäure	11,37 „
Kalk, Magnesia, Eisenoxyd . .	20,49 „
In Wasser lösliche Salze . . .	0,92 „
Kieselsäure und Silikate . . .	41,06 „

P. Wagner (6) hat einen *afrikanischen Guano* untersucht. Er fand :

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 509. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1432. — (3) Chemikerzeit. 1883, 780; Dingl. pol. J. **249**, 187 (Ausz.). — (4) Compt. rend. **97**, 786. — (5) Compt. rend. **97**, 858; Rep. anal. Chem. 1883, 385 (Ausz.). — (6) Chem. Centr. 1883, 111 (Ausz.).

…stoff in Form von Salpetersäure	0,02	Proc.
„ „ „ „ Ammoniak	4,57	„
„ „ „ „ Harnsäure, Guanin u. s. w. .	10,09	„
Phosphorsäure, in Wasser löslich	3,05	„
„ in Wasser unlöslich	6,70	„
Kali	4,65	„

T. H. Cobley (1) gewinnt einen *Dünger (Rofsguano)*, indem Er das mit Urin und Excrementen von Pferden durchtränkte Stroh mit Wasser und der Säure, die bei der Behandlung von Knochen mit Salzsäure erhalten wird, also Calciumphosphat enthält, systema …slaugt, zur Flüssigkeit die Chloride und Sulfate des …luminiums, Calciums, Magnesiums und Natriums … …d das Ganze zur Syrupdicke eindampft. Der Rücksta… …n entweder mit dem kohligen Rückstand von der Blutla… …rstellung, oder mit Torfasche, Torfpulver, gebranntem …brranntem oder ungebranntem Kainit gemengt und in Fil… …en zu Kuchen formirt.

O. Kellner (2) hat i… …inschaft mit S. Sasaki und J. Savano Untersuchunge… … die Benutzung mit Carbolsäure desinficirter *Excremente aus Dünger* ausgeführt. Dieselben gelangten zu dem Resultate, dafs die *Carbolsäure* durch den Regen so vertheilt wird, dafs dieselbe keinen nachtheiligen Einflufs auf die Keimung und Entwickelung der Pflanzen ausübt.

J. Nefsler (3) führte in Gemeinschaft mit F. Volz, anschliefsend an Seine im Jahre 1867 publicirten Versuche, neue *Düngungsversuche* für *Tabak* aus. Dieselben bezogen sich auf die Eruirung der Wirkung von Chlorkalium, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat als Düngemittel.

P. P. Dehérain (4) hat mehrjährige Düngungsversuche für *Mais* und *Kartoffeln* mit verschiedenen *Düngern* : *salpetersaurem Natron*, *schwefelsaurem Ammonium* u. s. w. ausgeführt und ist bis jetzt zu folgenden Resultaten gelangt. Den Stickstoffverlust der *Ackererde* ist nicht nur durch Entziehung durch die Pflanzen, sondern auch zum gröfseren Theil

(1) Ber. 1883, 266 (Patent). — (2) Landw. Vers.-Stat. **30**, 52. — (3) Landw. Vers.-Stat. **29**, 309. — (4) Compt. rend. **96**, 198.

durch die Oxydation der stickstoffhaltigen Materie des Bodens bedingt. Wird der Ackerboden nicht umgearbeitet, bleibt er dauernd *Wiesengrund*, so übersteigt die Zunahme des Stickstoffes den Verlust an demselben. Der Ackerboden wird durch Ruhe (Wiesenkultur) bedeutend stickstoffreicher, als durch Umarbeitung und gleichzeitige Düngung.

Derselbe (1) hat ferner parallele *Düngungsversuche* mit *salpeters. Natrium* und *salpeters. Kalium* für *Kartoffelcultur* ausgeführt und gefunden, dafs beide Salze gleich wirken. Zur Erklärung dient die Annahme der Umsetzung des Natronsalzes in Kalisalz im Ackerboden.

Dael v. Koeth-Sörgenloch (2) schrieb eine eingehende Kritik der Arbeit P. Wagner's (3) „Ueber Beurtheilung neuerer Forschungen auf dem Gebiete der *Weinbergdüngung*".

E. Johanson (4) hat mit dem von F. Petri (5) vorgeschlagenen *Desinfectionsmittel* Versuche ausgeführt, welche beweisen, dafs dieses Mittel die Bacterienentwicklung in Fäcalmassen wohl eine Zeit lang hemmt, dieselbe jedoch nicht verhindert. Das Desinfectionsmittel ist daher keineswegs zu empfehlen.

Einer unten angeführten Quelle (6) zufolge bereitet man in Amerika das *Wintergrünöl* nicht nur aus *Gaultheria procumbens*, sondern zum grofsen Theil auch aus *Betula lenta* und zwar meist aus den Blättern letztgenannter Pflanze. Es wird dortselbst die *antiseptische* Wirkung des Wintergrünöles besprochen.

Um die Anwendung des *Broms* als *Desinfectionsmittel* zu erleichtern, benutzt A. Frank (7) mit demselben getränkte poröse *Kieselguhrmassen* (8). Die Verdunstung des Broms wird derart verlangsamt und kann auch durch einen besonderen Apparat regulirt werden.

(1) Compt. rend. **97**, 998. — (2) Landw. Vers.-Stat. **29**, 413. — (3) JB. f. 1880, 1338; f. 1882, 1427. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 529. — (5) D. R. P. Nr. 16978 vom 28. Mai 1881. — (6) Monit. scientif. [3] **13**, 1109. — (7) Dingl. pol. J. **247**, 514; **249**, 167. — (8) Vgl. diesen JB. S. 1711.

lcher (1) empfiehlt als zu *antiseptischen Verbänden* ganz vorzüglich geeignet die nach Seiner Angabe hergestellte *Holzwolle* und den *Holzfilz*. Ein besonderer Vortheil dieser Holzstoffe soll in der bald doppelt so grofsen Aufsaugungsfähigkeit für Flüssigkeiten gegenüber anderen ähnlichen Mitteln, wie Torf, Sand, Asche, Sägespähne u. s. w. liegen.

J. Forster (2) hat den Einflufs von mit *Borsäure* conservirten *Speisen* auf den menschlichen *Organismus* studirt und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dafs durch den Genufs von Borsäure einerseits eine ve Gallenabsonderung, andererseits aber auch eine verm tleerung von Eiweifskörpern hervorgerufen wird. In Fo sen warnt Er vor Benutzung dieser Säure als Conservirun l, insbesondere bei Nahrungsmitteln für Kinder.

H. Kolbe (3) theilte mit die von Ihm gefundenen antiseptischen Eigenschaften der *äure* (4) bereits im Jahre 1791 von Hermbstädt in sei ystematischen Grundrifs der allgemeinen Experimentalche s. w." angeführt wurden.

G. Rohn (5) berichtete über einen von der Firma O. Schimmel & Comp. in Chemnitz neu construirten *Apparat* zur *Desinfection* von *Kleidungsstücken*, Wäsche und dergleichen, unter gleichzeitiger Anwendung von nasser und trockener erhitzter Luft.

R. Hitchcock (6) hat einen Vortrag gehalten über die Prüfung von *Wasser* und *Luft* für hygienische Zwecke, mit Bemerkungen über *Desinfection*. In demselben ist nur Bekanntes wiedergegeben.

F. Fischer (7) untersuchte die *Canalgase von Hannover*. Durch ein direct aus dem Canal in sein Laboratorium geführtes Rohr war er vorerst in der Lage, die Druckverhältnisse der Canalgase zu messen, wobei Er fand, dafs Morgens ein geringer Ueberdruck in den Canälen herrscht, der bis Mittag auf Null

(1) Dingl. pol. J. **249**, 235 und Papierzeit. 1883, 969. — (2) Ber. 1883, 1754. — (3) J. pr. Chem. [2] **28**, 61. — (4) JB. f. 1882, 1241. — (5) Dingl. pol. J. **247**, 76. — (6) Chem. News **47**, 7. — (7) Dingl. pol. J. **247**, 501.

sinkt, um Nachmittags bis Abends einem Ueberdruck der äufseren Atmosphäre zu weichen. Temperatur und Windrichtung haben auf dieses Verhalten keinen Einflufs, dagegen wird dasselbe von den Barometerschwankungen, sowie von Regenwetter beeinflufst, indem im letzteren Falle erst ein Ueberdruck, später ein negativer Druck der Canalgase warzunehmen ist (die dortigen Canäle sind als geschlossene zu betrachten). Während einer vierzehnmonatlichen Beobachtungszeit überstieg der Ueberdruck der Canalgase nur einmal 9 mm Wassersäule, während der Druck der äufseren Luft nach dem Canal höchstens 10 mm Wasserdruck betrug, woraus Fischer schliefst, dafs eine Wassersäule von 20 bis 25 mm genügt, um das Eindringen der Canalgase in die Häuser zu verhüten. Durch beschriebenes Rohr wurden nun stets Proben vom Canalgase aufgesaugt und in denselben Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe volumetrisch, Ammoniak durch Auffangen in $^1/_{20}$ Normalsäure und Zurücktitriren quantitativ und Schwefelwasserstoff mittelst Bleipapier qualitativ bestimmt. Der Kohlensäuregehalt betrug bei Frostwetter 0,90 bis 1,25 Proc., stieg bei Thauwetter auf 1,31 bis 1,80 Proc. Im Sommer und Herbst schwankte derselbe zwischen 2,1 bis 3,53 Proc. Der Gehalt an Sauerstoff betrug im Winter 19,6 bis 19,0 Proc., fiel allmählich und betrug im Sommer und Herbst 18,2 bis 16,9 Proc. Kohlenwasserstoffe waren im Sommer bis 1,2 Proc. vorhanden. Schwefelwasserstoff war gar nicht oder nur spurenweise nachzuweisen; Ammoniak fand sich nur in Spuren bis 50 mg in 1 cbm vor. Die Resultate sind in folgender Tabelle mit den Analysen der Canalgase anderer Städte verglichen :

Canäle in	Kohlensäure Proc.	Sauerstoff Proc.	Ammoniak mg in 1 Liter	Schwefelwasserstoff Proc.
London, nach Letheby	0,532	—	viel	Spur
Desgl., „ Miller	0,106-0,307	20,7	—	—
Paddington, nach Russel	0,51	—	wenig	0
Boston, nach Nichols	0,082-0,24	—	—	—
München, nach Beetz	0,217-0,443	—	7-168	—
Paris, nach Glaubry	2,3-3,4	17,4	—	1,25
Desgl., nach Lewy	—	—	0,09	—
Hannover, nach Fischer, Winter	0,9-1,8	19,3	Spur	0-Spur
Desgl., Sommer	2,1-3,53	16,9-18,2	Spur-50	Spur

Ebenso wurde auf niedere Organismen geprüft, indem Canalluft durch Nährflüssigkeiten geleitet wurde; in keinem Falle konnten Spaltpilze oder dergleichen nachgewiesen werden. Die letzteren traten jedoch sofort auf, wenn nur 1 Liter Luft einer Abortgrube verwendet wurde. Fischer spricht sich auf Grund dieser Untersuchung sehr zu Gunsten der Schwemmkanäle aus.

E. Salkowski (1) hat die Zusammensetzung der *Spüljauche* und der daraus entstandenen *Rieselwasser* Berlin's festgestellt. Aus der Untersuchung geht hervor, dafs die *Drainwasser* reiner sind, als vie ische *Brunnenwasser*.

G. H. Gerson (einen Aufsatz, betitelt „Beiträge zur *Spüljauchen* .

Nach J. König (3) s es am besten, faulige *Abflufswasser* aller Art durch Z von Luft beim Herabrieseln an einem Drahtnetze zu re Es wird dadurch das übliche alte Reinigungsverfahren s Wässer, durch Bewässerung von Wiesen, imitirt. So Versuch :

Das V t per Liter :

	vor d. Herabrieseln	Nach d. Herabrieseln
An Sauerstoff	3,0 ccm	9,0 ccm
„ Schwefelwasserstoff	20,4 mg	0,9 mg
Vorhandene, resp. gebildete Schwefelsäure	48,6 mg	72,0 mg.

W. Demel (4) hat eine Reihe von *Abwässern* schlesischer *Zuckerfabriken* analysirt und weist auf die schädlichen Verunreinigungen der Flufswässer durch diese Abwässer hin.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

P. Vieth (5) stellte fest, dafs der Trockensubstanzgehalt der *Milch* beim Aufbewahren stetig (in 4 Tagen um 1,0

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 314. — (2) Landw. Jahrb. 12, 227. — (3) Chem. Centr. 1883, 174 (Ausz.). — (4) Ber. d. österr. Ges. zur Förd. der chem. Ind. Nr. III, 1883. — (5) Dingl. pol. J. 247, 306.

bis 1,92 Proc.) abnimmt und sieht eine alkoholische Gährung des Milchzuckers als Grund dieser Erscheinung an. Er hat ferner die Veränderungen des Fettgehaltes der Milch während des Kleinverkaufes untersucht und gefunden, dafs derselbe im Wesentlichen nicht stark schwankt. Eine einzige Milch zeigte hierin eine Ausnahme.

A. Mayer (1) hat Versuche über das *Sauerwerden der Milch* und dessen Hintanhaltung angestellt. Das Sauerwerden der Milch wird beim Erwärmen derselben auf 45° beschleunigt, auf 55° verzögert; die Milch erhält jedoch im letzteren Fall einen Geschmack nach Gebäck. Derselbe Geschmack haftet auch der zuckerfreien condensirten Milch an. Milch, welche mit Borsäure, Kochsalz oder Salicylsäure versetzt war, zeigte beim Aufbewahren bei 16° folgenden Beginn der Säuerung und der Gerinnung:

				Säuerung		Gewinnung	
Bei 0,02	Proc.	Borsäure	nach	30	nach	47	Stunden
„ 0,04	„	„	„	35	„	47	„
„ 0,06	„	„	„	56	„	60	„
„ 0,02	„	Kochsalz	„	26	„	30	„
„ 0,04	„	„	„	26	„	32	„
„ 0,06	„	„	„	26	„	34	„
„ 0,02	„	Salicylsäure	„	33	„	58	„
„ 0,04	„	„	„	47	„	82	„
„ 0,06	„	„	„	144	„	Gerinnt nach 8 Tagen nicht	
Ohne Zusatz			„	25	„	28 Stunden.	

Nur der Zusatz der Salicylsäure ist durch den Geschmack wahrzunehmen. Mayer schlägt nun vor, zur *Conservirung* die Milch mit 0,08 Proc. benzoësaurem Natrium oder 0,04 Proc. Borsäure 3 Stunden lang auf 50° zu erwärmen und dann in geschlossenen Gefäfsen zu versenden.

Zur Conservirung der Milch durch Erwärmen empfiehlt Soltmann (2) einen neuen Koch*apparat*. — Nach von Biedert (3) ausgeführten Versuchen läfst sich eine dauernde Conservirung der Milch nur durch zweistündiges Erhitzen auf 100° bei Luftabschlufs erreichen.

(1) Dingl. pol. J. **247**, 376. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 376. — (3) Ebendaselbst.

... Liebig (1) wurde seit jeher zur Darstellung ... eine theilweise abgerahmte Milch verwendet. ... Zusammensetzung der bayrischen Gebirgs- ... daraus mit 12 Proc. Zuckerzusatz erhaltenen ... (II), desgleichen mit 10 Proc. Zuckerzusatz ... Kempten (III), beziehungsweise ganz und halb ... und V), wie folgt mit :

	I.	II.	III.	IV.	V.
[illegible]	87,4	24,18	27,312	24,663	25,263
[illegible]	3,5	[illegible]	11,611	12,204	11,384
[illegible]	3,75	[illegible]	12,437	2,756	6,554
Milchzucker	4,60	[illegible] 1	15,192	15,966	14,988
Asche	0,75	2,56	0,248	2,755	2,753
Rohrzucker	—	36,59	33,200	41,655	39,072.

Desgleichen die Zusammensetzung der Milch aus der englischen Schulfarm Cirencester frisch (I), condensirt (II) und Sommermilch aus Vorarlberg frisch (III), condensirt (IV) :

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	87,710	24,133	87,19	25,045
Eiweifs	2,94	8,968	2,76	8,083
Butter	3,05	9,512	4,02	12,780
Milchzucker	5,4	16,928	5,24	16,237
Asche	0,9	2,840	0,79	2,350
Rohrzucker	—	37,517	—	36,425.

W. Fleischmann und A. Morgen (2) haben zahlreiche Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob in der nach dem Scherff'schen Verfahren erhaltenen conservirten Flaschen*milch* peptonisirte *Eiweifs*körper vorhanden sind. Danach beschränken sich die Unterschiede dieser Milch von frischer darauf, dafs 1) Scherff'sche Milch kein gelöstes, sondern coagulirtes *Albumin* enthält, dafs 2) der Käsestoff in derselben durch Lab nicht zum Gerinnen gebracht werden kann, dafs 3) die Eiweifsstoffe in Scherff'scher Milch wie es scheint etwas weniger empfindlich gegen die Einwirkung von Pepsin sind, als in gewöhnlicher Milch, dafs 4) der Käsestoff in Scherff'scher Milch durch

(1) Dingl. pol. J. **247**, 377. — (2) Landw. Vers.-Stat. **28**, 321.

Milchsäure und Essigsäure nicht klumpig, sondern fein flockig gefällt wird und dafs endlich 5) der Milchzucker in der Scherff-schen Milch wahrscheinlich nicht mehr völlig intact ist, was sich dadurch documentirt, dafs diese Milch eine eigenthümliche, leicht ins Bräunlichgelbe spielende, an frischer Milch nicht wahrzunehmende Färbung zeigt.

C. M. Tidy und G. W. Wigner (1) haben eine Notiz über die Verwendung von Butter, Milch und Brustdrüsengewebe in der Darstellung von *Kunstbutter* veröffentlicht. Danach wird die Kunstbutter stets unter Zusatz von Milch und Butter erzeugt. Das Oleomargarin ist sorgfältigst gereinigter Talg; letzterer wird bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, abgekühlt, vom Stearin abgeprefst und der flüssige Theil verwendet. Dieses *Oleomargarin* mufs dann mit *Brustdrüsengewebe* verarbeitet werden, wodurch dasselbe eine Veränderung erleiden soll. Auf diese Behandlung kommt es nach Tidy und Wigner vor Allem an und haben Dieselben in dieser Richtung Versuche ausgeführt. Wird *Talg* mit Kuheuter 3 bis 6 Stunden behandelt, so zeigt er eine markirte chemische Veränderung. Für die Wirkungsweise des Kuheuters ist es wichtig, dafs derselbe von einer viel Milch gebenden Kuh gleich nach erfolgtem Tode genommen wird. Solcher Kuheuter wurde mit verdünntem Alkohol extrahirt und die gelösten Substanzen durch Eintrocknen im Vacuum gewonnen. In diesem Extract liefsen sich drei Bestandtheile unterscheiden. Der eine ist ein besonderes *Fett*, das sich sowohl vom Talg als von der Butter unterscheidet; ein anderer Bestandtheil besitzt die Fähigkeit, das spec. Gewicht der Fette zu erhöhen und, wenn auch geringe Mengen von flüchtigen Fettsäuren zu erzeugen, welche in dem verwendeten Fett nicht vorhanden waren. *Oleomargarin* wird durch diese Substanz ebenfalls unter Bildung von löslichen und flüchtigen Fettsäuren verändert. Butter und Milch enthalten nun bemerkbare Mengen von Brustdrüsengewebezellen, sowie wahrscheinlich auch mikroskopisch nicht nachweisbare Mengen von

(1) Anal. 1883, 113.

Körpern, welche eine bestimmte physiologische Wirkung ausüben können; daher können Milch und Butter auf *Oleomargarin* ebenso wirken, wie das Brustdrüsengewebe. Die Wirkung der Butter ist eine gröfsere als die der Milch. Dieselben nehmen an, dafs sich die *Buttersäure* erst in den Milchdrüsen bildet.

A. Mayer (1) hat zur Beantwortung der Frage, ob *Kunstbutter* von geringerem Gebrauchswerthe als die natürliche *Butter* ist, Verdauungsversuche ausgeführt. Aus den Versuchsergebnissen folgert Er, dafs [illegible] rdaulichkeit von Kunstbutter und Naturbutter nicht seh[illegible] inander abweicht, dafs aber die Naturbutter für die zu [illegible] suchen herangezogenen Individuen entschieden leichter [illegible] ich gewesen ist. Angestellte Verseifungsversuche von a[illegible] nem Butterfett und Margarin zeigten ferner, dafs das Bu[illegible] ichter zu spalten sei als das *Margarin*.

N. Gerber (2) beschr[illegible] Erzeugung von *künstlichem Fettkäse* in Amerika. P. V[illegible] (3) analysirte solchen Käse und fand die Zusammensetzung :

	Schmalzkäse	Oleomargarinkäse
Wasser	38,26	37,99
Fett (Aetherextract) . .	21,07	23,70
Caseïn u. dgl.	35,55	34,65
Asche	5,12	3,66.

Das extrahirte Fett bestand beim Schmalzkäse aus 63 Proc. Butter und 37 Proc. fremdem Fett, beim Oleomargarinkäse aus 46 Proc. Butter und 54 Proc. fremdem Fett.

A. Langfurth (4) hat einen *amerikanischen Kunstkäse* untersucht. Derselbe zeigte normale Zusammensetzung und nur einen geringen Gehalt von flüchtigen Fettsäuren. Zur Controle bestimmte Er in verschiedenen jungen und alten Käsesorten den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und fand für 2,5 g des Fettes derselben stets einen Verbrauch von durchschnittlich

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 215. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 474 (Ausz.). — (3) Ebendaselbst. — (4) Rep. anal. Chem. **3**, 88.

14,4 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (nach der Methode von Reichert). Ueber die Fabrikationsweise dieser Kunstkäsesorten in der Genossenschaftsmeierei von Burrel & Whitman in Little Falls, N. Y., theilt Langfurth (1) (aus einer Notiz der Hamburger „Landwirthschaftlichen Zeitung" entnommen) Einiges mit.

A. B. Griffiths (2) hat *amerikanische Käsesorten* untersucht und nachstehende Zusammensetzung derselben gefunden :

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	23,49	28,20	26,55	31,81
Caseïn	36,21	37,01	35,58	36,10
Fett	34,92	30,18	33,85	28,68
Asche	5,24	4,51	3,90	3,40
	99,86	99,90	99,88	99,99.

Die Käsesorten I und IV enthielten besonders in der Rinde etwas Arsen, offenbar von der Umhüllung herrührend.

E. C. C. Stanford (3) prüfte *Leberthran* sowie verschiedene andere *Fischöle* auf ihren *Jodgehalt*. Nach Garrod's „Materia medica" enthält Leberthran 0,06 Proc. Jod, wäre somit die geeignetste Quelle für die Jodgewinnung. Er hat nun entgegen früheren abweichenden Angaben in allen Thransorten Jod nachweisen können. Zur Bestimmung so kleiner Mengen Jod verfährt Er nach folgender Methode : 5000 Graines Thran werden mit 1000 Graines Soda gemischt in einem Porcellantiegel verkohlt, der Rückstand mit 4 Unzen heifsen Wassers ausgelaugt, nachgewaschen und die Waschwässer auf 5000 Mafsgraines eingestellt; zu $^1/_{10}$ dieser Flüssigkeit (welche nicht mehr als $^1/_{10}$ Graines Jod enthalten darf) werden 100 Mafsgraines Schwefelkohlenstoff und 1 bis 3 Tropfen Nitrosylschwefelsäure (aus Salpetrigsäureanhydrid und Schwefelsäure hergestellt) in Glascylindern zugesetzt, durchgeschüttelt und die Färbung der Schwefelkohlenstofflösung mit Mafslösungen, aus Jodkalium auf dieselbe Weise erhalten, verglichen. So kann mit Leichtigkeit

(1) Rep. anal. Chem. **3**, 88. — (2) Chem. News **47**, 85. — (3) Chem. News **48**, 233.

$^{1}/_{250000}$ Thl. Jod nachgewiesen und $^{1}/_{100000}$ Thl. bestimmt werden. Nach dieser Methode fand Er in sechs Sorten Leberthan durchschnittlich 0,000322 Proc. Jod. Ebenso wurde in frischer Stockfischleber, von Fulmaris glacialis erbrochenem Oel, Zeltchen mit entölter Leber präparirt, Häringsthran, Häringslacke, Wallfischthran, Robbenöl u. s. w. Jod nachgewiesen. Frische Stockfischleber enthält mehr als zweimal so viel Jod als durchschnittlich im Thrane enthalten ist.

Behufs Darstellung von *Fleischpulver* wird nach O. Leonhardt (1) möglichst frisches Fleisch sofort von anhaftendem Fett, Knochen u. dgl. befreit, in Fleischhackemaschinen in kleine Stücke zertheilt, auf Drahthorden 1,5 bis 2 cm dick ausgebreitet und zuerst bei 35°, nach dem Umlegen bei 60° und schliefslich bis bei 95° (nicht höher) getrocknet. Ein Kochsalzzusatz vor dem Trocknen soll günstig wirken (2) und das ganze Verfahren den Vortheil des Nichtgerinnens der Eiweifskörper besitzen. Der verwendete Trockenapparat ist ebenfalls beschrieben.

J. Bell (3) hat einen Vortrag, betitelt „Beiträge zur Chemie der *Nahrungsmittel*" gehalten. Er theilt in demselben die Resultate der Untersuchungen von Butter, Milch, Käse, Cerealien, Brod und Linsenmehl mit. Wie Derselbe schon früher (4) angegeben hat, finden sich die löslichen und unlöslichen Fettsäuren in der *Butter* nicht als einfache Glyceride vor, sondern sie bilden complicirtere zusammengesetzte Aether, verschiedene Fettsäuren im gleichen Molekül enthaltend. Die Zusammensetzung des Butterfettes variirt überhaupt sehr stark. Das Fett verschiedener *Käse*sorten zeigte eine analoge Zusammensetzung wie jenes der *Milch*, auch war das Verhältnifs der löslichen und unlöslichen Fettsäuren gleich jenem in der Milch, woraus Bell schliefst, dafs keine Fettbildung aus Albuminoïden stattgefunden haben kann. — Derselbe hat ferner den Einflufs verschiedenen Futters und jenen der verschiedenen Jahreszeiten

(1) Dingl. pol. J. **247**, 334. — (2) Vgl. Dingl. pol. J. **236**, 85. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 161; Chem. News **47**, 205 (Ausz.). — (4) Siehe die JB. f. 1873, 1059 erwähnte Abhandlung.

auf die Zusammensetzung der Milch studirt und theilte Analysen von *Weizen-* und *Hafermehl* mit; in letzteren Nahrungsmitteln hat Er stets eine zuckerartige Substanz nachgewiesen und ferner gefunden, dafs den Albuminoïden dieser Mehlsorten eine diastatische Wirkung gegenüber Stärke zukommt. Ferner führte Er Analysen von Brotsorten und *Linsenmehl* an; Er hat auch die Veränderungen während des Backens von *Brot* studirt; der bei letzterer Operation entstehende Zucker wurde als *Maltose* erkannt.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

A. Girard (1) hat gefunden, dafs sich die *Zuckerbildung* in den Blättern der Zuckerrübe durch den Einflufs des Lichtes vollzieht.

L. Chevron (2) untersuchte die bei der *Diffusion von Rüben* in den Diffuseuren sich entwickelnden *brennbaren Gase.* In Zeiträumen von 20, 50 und 60 Minuten nach der Beschickung der Diffuseure, wurden Gasproben entnommen und untersucht; nach 20 Minuten bestand das Gas aus 28,3 Thln. Kohlensäure und 71,7 Thln. Stickstoff, nach 60 Minuten war das entnommene Gas entflammbar und zeigte folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	35,80
Wasserstoff . . .	39,02
Sauerstoff	0,99
Stickstoff	24,19
	100,00.

Weitere Versuche haben ergeben, dafs der auftretende Wasserstoff von der Einwirkung des sauer reagirenden Saftes auf die eisernen Diffuseure herrührt.

Auf Veranlassung von M. Märker (3) haben mehrere *Zucker*fabriken über den Verlust der *Diffusionsrückstände* beim

(1) Compt. rend. **97**, 1305. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **5**, 276. — (3) Dingl. pol. J. **247**, 123.

Lagern in Erdgruben Versuche angestellt, welche ergeben haben, dafs dieser Verlust 13,3 bis 54,6 Proc. der Trockensubstanz beträgt und dafs sich an demselben hauptsächlich die stickstofffreien Extractivstoffe betheiligen, jedoch auch die stickstoffhaltigen Bestandtheile wesentliche Verluste erleiden. Als Ursache werden Gährungsprocesse und Oxydationsvorgänge bezeichnet. Die Verluste sind um so gröfser, je poröser das Material der Mieten und je weniger dicht die Bedeckung derselben ist.

P. Degener (1) hat durch Versuche constatirt, dafs dreibasisches *Kalksaccharat* nur aus mit Kalk gesättigter Zuckerlösung ausfällt. Bei nicht gesättigten Lösungen fallen stets *mehrbasische Saccharate* aus. Durch Verdünnung der gleichen Zuckerkalklösung mit verschiedenen Wassermengen werden verschiedene Saccharate erhalten. Ein grofser Zusatz von Chloriden erschwert die Ausscheidung des Saccharates in folgender Reihenfolge : *Chlorcalcium*, *Chlorstrontium*, *Chlornatrium*, *Chlorbaryum*, *Chlorkalium*. Geringe Mengen der Chloride wirken jedoch günstig auf die Ausscheidung des Saccharates, ihr Einflufs ist am gröfsten in den nicht vollkommen mit Kalk gesättigten Lösungen, und fördert ein Zusatz dieser *Chloride* die Bildung eines normal zusammengesetzten Saccharates.

C. Scheibler (2) benutzt zur Scheidung der *Rübensäfte* oder sonstigen zuckerhaltigen *Pflanzensäften* das in der Hitze ausgeschiedene *Strontiumsaccharat* (3), oder die daraus nach Trennung des auskrystallisirten Strontiumhydrates erhaltene Zuckerstrontianlösung. Die Abscheidung geschieht durch Aufkochen und Einleitung von Kohlensäure. Der abgeschiedene Strontianschlamm kann mittelst Sägespähnen, Kohlenrufs u. dgl. in Ziegel geformt werden, welche dann direct zur Gewinnung von *Strontian*, oder erst behufs Gewinnung von *Ammoniak*, *Theer*, brennbaren Gasen u. s. w. verarbeitet werden können. Will man daneben *Dünger* gewinnen, so kann man wie bisher

(1) Dingl. pol. J. 247, 256 und Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker im deutschen Reiche 1882, 634. — (2) Dingl. pol. J. 247, 304 und D. R. P. Kl. 89, Zusatz Nr. 19899 vom 12. Januar 1882. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1441.

it Kalk scheiden, den *Kalkschlamm* als *Dünger* verwerthen id die filtrirte Zuckerlösung einer zweiten Scheidung und ichsaturation mit den Strontiumsaccharaten unterwerfen.

Derselbe (1) hat ferner gefunden, dafs man durch Einigen von *Strontiumhydrat* $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$ in eine 20- bis 25-ocentige, 70 bis 75° warme Lösung von reinem Rohrzucker in m Verhältnisse von 1 Mol. Zucker zu 1 Mol. Strontiumhyat, nach dem Abkühlen eine stark übersättigte Lösung von *rontiummonosaccharat* erhält, aus der man nach Belieben durch inwerfen von Strontiumhydrat oder Strontiummonosaccharat ystallinische Ausscheidungen bekommt, welche aus Strontium-'drat resp. aus Monosaccharat bestehen. Er gründet auf ese Beobachtung ein eigenes, daselbst beschriebenes Verfahn (2) der Ausscheidung von *Zuckerstrontian* aus *Melassen*.

Derselbe (3) hat auch die Löslichkeit des *Strontiumonosaccharates* in Wasser für die Temperaturen von 0 bis ° bestimmt (über 60° erwärmt zersetzt sich das Monosacarat).

Nach einem von der „Dessauer Actien-Zuckerraffinerie" und Scheibler in Berlin genommenen Patente (4) soll das uswaschen der noch heifsen, von der Mutterlauge getrennten *ccharate* (5) vortheilhafter mit Strontianlösung als mit heifsem 'asser geschehen.

R. Stutzer und E. Sostmann (6) haben Ihre Studien er das „Fällungsverfahren" veröffentlicht. Aus denselben geht rvor, dafs sich *Zucker* wesentlich leichter mit den *Hydraten r alkalischen Erden* als mit deren *Oxyden* verbindet. Die sultate Ihrer zahlreichen Versuche sind tabellarisch zusammenstellt.

M. Gerber (7) gab eine Uebersicht über die in letzter

(1) Dingl. pol. J. **248**, 426 und D. R. P. Kl. 80, Nr. 22000 vom 29. April 82; Ber. 1883, 984. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1443. — (3) Dingl. pol. J. **48**, 428 und Neue Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1883, **10**, 229. — Dingl. pol. J. **248**, 428. — (5) JB. f. 1882, 1441. — (6) Studien zum llungsverfahen, bei A. W. Zickfeldt, Osterwieck am Harz. — (7) Bull. . chim. [2] **40**, 28, 112.

Zeit bekannt gewordenen Methoden der *Zuckergewinnung* aus den *Melassen.*

E. O. v. Lippmann (1) besprach die einem *Melasseentzuckerungsverfahren* von C. Steffen (2) zu Grunde liegenden chemischen Processe. Durch Eintragen von reinem Aetzkalk (1 Mol.) in Zuckerlösung (1 Mol.) erhält man unter sofortiger Lösung des Kalkes das durch Alkohol fällbare einbasische *Kalksaccharat* $C_{12}H_{22}O_{11} . CaO . 2 H_2O$; dieses stellt, bei 100° entwässert, eine weiſse amorphe, in kaltem Wasser leichtlösliche Masse vor. Erhitzt man [illegible]ung dieses Saccharates, so trübt sich dieselbe, wird [illegible] beim Erkalten wieder klar. Beim längeren Erhitzen de[illegible]g zerfällt das Saccharat in *dreibasisches* Saccharat [illegible]r. Wendet man Kalk und Zucker in dem Verhältnis[illegible] : 1 Molekülen an, so entsteht das durch Abkühlen [illegible] in weiſsen wasserfreien Krystallen anschieſsende *zwe*[illegible] *Saccharat* $C_{12}H_{22}O_{11} . 2 CaO$, welches in 32,6 Thln. [illegible]lich ist (bei etwas höherer Temperatur erhält man [illegible] mit 2 bis 3 Mol. Wasser). Bei Anwendung von mehr [illegible] Mol. Kalk auf 1 Mol. Zucker bilden sich zähe Massen von keiner constanten Zusammensetzung. Dagegen bildet sich leicht ein *dreibasisches Saccharat* der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 3 CaO . 3 H_2O$, wenn man zur Lösung des zweibasischen Saccharates (6 bis 12 Proc. Zucker enthaltend) Kalkpulver (1 Mol.) einträgt, ohne daſs die Temperatur über 35° steigt. Dieses Trisaccharat löst sich in 200 Thln. Wasser und scheidet sich körnig-krystallinisch aus; die Lösung über 35° erwärmt, zerfällt um so leichter in einbasisches Saccharat und Kalk, je concentrirter sie ist. Der getrocknete dreibasische Zuckerkalk hält sich lange Zeit unverändert. Der nach diesem Verfahren hergestellte *Zucker* bildet feine Nadeln oder Säulen, welche beim Umkrystallisiren in seine gewöhnliche Krystallform übergehen.

A. Behr (3) theilte eine Verbesserung Seines patentirten

(1) Ber. 1883, 2764 (Ausz.). — (2) Im nächsten JB. zu erwähnen. — (3) Ber. 1883, 985 (Patent).

erfahrens zur Raffination und Krystallisation von *Stärke-cker* (1) mit. Danach wird eine *Traubenzucker*lösung mit nem Gehalte von 13 Proc. Wasser bei einer Temperatur von ⁰ erhalten, bis die erfolgende Krystallisation des wasserfreien raubenzuckers beendigt ist. Durch Zusatz von minimalen engen krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers kann die rystallisation ungemein beschleunigt werden. Die Gegenwart n krystallisirtem Traubenzuckerhydrat beeinträchtigt dieses erfahren.

A. Bornträger (2) wies darauf hin, dafs die Fällbar-eit eines Theiles des *Invertzuckers* aus Lösungen von techni-hem *Rohrzucker* und *Syrupen* der *Raffinerien* durch Bleiessig, n Analogon in der Fällbarkeit des *Harnzuckers* durch dieses ittel besitze. Derselbe hat gefunden, dafs reine *Trauben-cker*lösungen durch Bleiessig nicht gefällt werden, dafs jedoch eses Reagens in diabetischem Harne sowie in künstlich berei-tem *Zuckerharn* eine Fällung des Traubenzuckers hervorbringe.

L. Naudin (3) gab eine Verbesserung der Apparate, elche bei Seinem Verfahren (4) der Reinigung von Roh*spiritus* ırch Elektrolyse verwendet werden, an.

F. Pampe (5) hat einen langathmigen Artikel über die *haumgährungsfrage* in der *Spiritus*fabrikation geschrieben, auf elchen hier nur verwiesen werden kann.

Aus einem längeren Aufsatze über die Herstellung von *piritus* und Prefshefe in Dingler's polytechnischem Jour-l (6) soll hier nur Folgendes Erwähnung finden. M. Del-rück hat gefunden, dafs sowohl *Alkohol* (7) als *Schwefelsäure* r die *Bacterien* Gift seien, beide heben die Vermehrung der efe auf, ohne die Gährthätigkeit zu stören. — Nach Heinzel-ann erhöht ein Zusatz von 0,1 g *Salicylsäure* auf 1 Liter die ährkraft der *Hefe*, ein gröfserer Zusatz schadet, 0,375 g Sali-

(1) D. R. P. Nr. 17520. — (2) Chemikerzeit. 1883, 1655. — (3) Monit. ientif. [3] **13**, 862. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1445. — (5) Dingl. pol. J. **48**, 76, 128. — (6) Dingl. pol. J. **248**, 464; **249**, 227. — (7) Vgl. B. f. 1882, 1450.

cylsäure tödten bereits die Hefe. Zum Ausstreichen der *Gährbottiche* vor dem Einmaischen wird von v. Gilhausen und Gontard *schwefligs. Calcium*, von M. Märker *Phenol*, von Stumpfeldt abwechselnd Schwefelsäure und Kalk, von Siemens eine Lösung von 8 Thln. *Terpentin* und 16 Thln. Colophonium in Spiritus und Ausbrennen dieses Anstriches empfohlen.

J. Wehmer (1) und Fr. Burow (2) haben Patente auf die Herstellung von *Preſshefe* genommen.

E. List (3) prüfte verschiedene *Rumsorten* auf die Gegenwart von *Ameisensäure* mittelst Eindampfen mit Natronlauge und spätere Destillation mit Schwefelsäure; Er war in allen Fällen im Stande, solche nachzuweisen und nimmt Er an, daſs diese Säure ein *Gährungsproduct* der *Rohrzuckermelasse* ist.

E. Borgmann (4) hat den Einfluſs der verschiedenen Zusammensetzung der der Gährung unterworfenen *Moste* auf das Verhältniſs zwischen Alkohol und Glycerin in den *Weinen* eingehend studirt. Es wurde Most für sich oder unter Zusatz von wechselnden Mengen Rohrzucker und Wasser vergohren. Die erhaltenen Weine zeigten nie einen geringeren Gehalt an *Glycerin* als 7,81 Thle. auf 100 Thle. Alkohol gerechnet, so daſs Er zu dem Schlusse gelangt, daſs ein Wein mit weniger als 7 Thln. Glycerin (auf 100 Thle. Alkohol) als mit Alkohol verfälscht zu betrachten sei.

R. Kayser (5) führte Gährungsversuche mit *Weinmosten* in gröſserem Maſsstabe aus. I. Trebermost wurde gekeltert und der erhaltene *Most* in üblicher Weise gähren lassen; II. die Trester von I wurden mit heiſsem Wasser übergossen, 12 Stunden digerirt und dann gekeltert; III. Most I wurde mit Tresterauszug II und Rohrzucker versetzt und wie gewöhnlich in Gährung gesetzt :

(1) Dingl. pol. J. **247**, 311. — (2) Ebendaselbst. — (3) Rep. anal. Chem. **3**, 38. — (4) Dingl. pol. J. **248**, 296. — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 205.

		I. Most	II. Trester-auszug	III. Tresterauszug + Most I. + Zucker
lkohol	ccm	4,8	—	7,5
xtract	g	2,32	4,85	2,02
lineralstoffe	"	0,26	0,31	0,23
äure, auf Weinsäure berechnet	"	0,945	0,71	0,59
Veinsäure	"	0,256	0,387	0,120
ali (K_2O)	"	0,113	0,157	0,097
alk (CaO)	"	0,014	0,069	0,018
lagnesia (MgO)	"	0,014	0,014	0,012
hosphorsäure (P_2O_5)	"	0,025	0,036	0,027
chwefelsäure (SO_3)	"	0,008	0,013	0,010
lycerin	"	0,520	—	0,860
ucker	"	wenig	3,22	wenig

C. Amthor (1) hat eine Anzahl *Weifsweine* des Jahres 882 untersucht (2).

R. Kayser untersuchte eine Anzahl *apulischer* (3) und *hianta-Weine* (4). C. Weigelt (5) analysirte einige *Lothinger Weine* der Traubenernte des Jahres 1881.

R. Fresenius und E. Borgmann (6) haben ebenfalls ine Anzahl reiner *Traubenweine* und zwei selbst erzeugte *Obsteine* untersucht, und finden, dafs die Angaben, nach welchen ich Obst- und Traubenweine unterscheiden sollen, mit grofser orsicht aufzunehmen seien. Im Allgemeinen fanden Sie folende Grenz- und Mittelwerthe für die untersuchten Traubeneine. 100 ccm enthalten Gramm :

	Maxima	Minima	Mittel
Alkohol	10,39	6,42	8,98
Extract	3,30	1,86	2,47
Freie Säure	1,01	0,48	0,65
Mineralstoffe	0,35	0,15	0,23
Glycerin	1,34	0,60	0,96
Schwefelsäure	0,082	0,006	0,035
Phosphorsäure	0,065	0,023	0,042
Kalk	0,021	0,006	0,010
Kali	0,125	0,056	0,091
Magnesia	0,021	0,012	0,016.

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 226. — (2) JB. f. 1882, 1446. — (3) Rep. nal. Chem. **3**, 69. — (4) Dingl. pol. J. **248**, 219. — (5) Dingl. pol. J. **248**, 294; Ber. 1883, 811 (Ausz.). — (6) Dingl. pol. J. **248**, 294 und eitschr. anal. Chem. 1883, 46.

A. Audoynaud (1) schlägt folgende Werthbestimmungsmethode für *Weine* vor. 5 ccm Wein werden mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Aetzbaryt versetzt, die Flüssigkeit vom erhaltenenen Niederschlage abfiltrirt, letzterer mit heifsem Wasser ausgewaschen und die Filtrate, welche gelb gefärbt erscheinen, auf ein bestimmtes Volumen (100 ccm) gebracht; ein gemessener Theil dieses Filtrates wird dann mit $^1/_{1000}$ Kaliumpermanganatlösung titrirt. Die erhaltenen Werthe (verbrauchten ccm) mit dem Alkoholgehalt des Weines verglichen, gestatten einen Schlufs auf den Werth des Weines zu ziehen. Ein Wein, der nach dieser Methode untersucht 1,5 bis 5 ccm Permanganatlösung verbraucht, ist als nicht verfälscht anzusehen.

F. Gantter (2) hat durch Versuche ermittelt, dafs der *Weinfarbstoff* der Hauptmenge nach nicht durch Alkohol oder Zuckerlösung, sondern durch die Säure des Weines in Lösung geht und ferner festgestellt, dafs: I. die Concentration der Säure bei mittlerer Temperatur (15°) von Einflufs auf die Menge des gelösten Farbstoffes ist; bei höheren Temperaturen (50 bis 100°) nimmt mit steigendem Säuregehalt die Menge des Farbstoffes nicht mehr zu; II. die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffes bei gleich bleibendem Säuregehalt abhängig von der Temperatur ist; III. bei gleichzeitiger Einwirkung von Zucker und Säure die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffes ebenfalls mit der Temperatur steigt, die Zunahme des Farbstoffes jedoch in diesem Falle geringer ist, als bei Anwendung von Säure allein.

Nach Senderens (3) lassen sich leicht veränderliche *Weine conserviren*, indem man dieselben mehrere Stunden in besonders construirten Kupferkesseln auf eine Temperatur von 60 bis 65° erwärmt. — E. Houdart (4) hat gefunden, dafs sich sogenannter *verschnittener Wein* in analoger Weise conserviren lasse.

(1) Compt. rend. 97, 122. — (2) Ber. 1883, 1701; Rep. anal. Chem. 1883, 261. — (3) Compt. rend. 97, 1502. — (4) Compt. rend. 97, 55.

C. Bischoff (1) fand in verschiedenen Sorten *Piccardanwein* ganz abnorme Mengen *schwefliger Säure* (in 100 ccm Wein bis 0,1158 g SO_2).

Der oft bedeutende Gehalt der *Sherryweine* an Schwefelsäure wird nach den Untersuchungen von E. Borgmann (2) nicht durch den Gehalt der Erde der Weinberge an dieser Säure gerechtfertigt.

A. Barthélemy (3) hat in verschiedenen *Weinsorten*, bei Abwesenheit von fremden Farbstoffen, *Arsen* gefunden und constatirt, daſs dasselbe von der Schwefelsäure herrührt, womit die Fässer gereinigt werden.

R. Kayser (4) hat aus Borsdorfer Aepfeln Most und Wein hergestellt und beide untersucht. Nach den Resultaten zu schlieſsen unterscheidet sich *Aepfelwein* von *Traubenwein* nur durch das vollständige Fehlen von Weinsäure und durch den damit zusammenhängenden gröſseren Kalkgehalt.

Derselbe (5) untersuchte ferner aus *Ruppiner Aepfeln* gewonnenen *Wein*.

J. Moritz (6) analysirte eine Anzahl von *Beeren-Obstweinen*.

A. Brin (7) bereitete *Weine* durch Gährung des Saftes der weiſsen und rothen *Rüben;* diese Weine sollen sich besonders zum Verschneiden von Traubenweinen eignen.

E. Borgmann (8) hat 22 verschiedene *Bier*sorten auf ihren Gehalt an Glycerin und Alkohol geprüft und wie beim Weine (9) so auch hier ein ziemlich constantes Verhältniſs des *Glycerins* zum *Alkohol* gefunden. Im Maximum kommen auf 100 Thle. Alkohol 5,497 Thle. Glycerin, im Minimum auf 100 Thle. Alkohol 4,140 Thle. Glycerin, im Mittel auf 100 Thle. Alkohol 4,803 Thle. Glycerin. Man kann somit auch beim Biere

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 307. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 294; Ber. 1883, 601. — (3) Compt. rend. **97**, 752. — (4) Dingl. pol. J. **248**, 347 (Ausz.). — (5) Rep. anal. Chem. 1883, 373. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 284 (Ausz.). — (7) Dingl. pol. J. **248**, 293. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 532. — (9) JB. f. 1883, 1738.

bedeutend gestörtes Verhältniſs obiger Substanzen Verfälschung mit einer derselben schlieſsen.

J. Thausing (1) führte aus, daſs man die Zusammensetzung einer *Bierwürze* durch künstliche Mittel bis jetzt nicht verbessern könne und wies auf die Wichtigkeit der Rolle hin, welche die Porteïnstoffe der Gerste beim Gährungsproceſs spielen.

A. Schwarz (2) analysirte das unter dem Namen *Herkules-Malzwein* in Philadelphia gewonnene *Bier* und fand nach Entfernung der Kohlensäure ein spec. Gewicht 1,067 sowie einen Gehalt von Pr hol und 11,64 Proc. Extract; letzterer bes :

	4,500
	4,900
Asc	0,535
Ex	0,245
I	1,260
	0,200
	0,126.

E. Johanson na ergeblich bemüht, eine rasche Bestimmungsmethode des *Alters* der *Biere* aufzufinden.

W. Klinkenberg (4) prüfte eine Probe von *Diastasemalzextract*, welche Ihm P. Liebe übersendete, auf die *diastatische Wirkung* und fand dabei, daſs dieses Präparat (100 Thle.) in 4 Stunden 380 Thle. *Stärke* zu verzuckern im Stande, somit ein vortreffliches Material sei.

Aus einem Bericht über *Gerste* und *Malz* in Dingler's Journal (5) ist nur Folgendes zu erwähnen. — H. Bungener und L. Fries fanden, daſs eine 1 procentige *Salicylsäure*lösung die *Verzuckerung* der *Stärke* erschwert. Dieselben bestimmen die Stärke in der Gerste ebenfalls unter Zusatz von 1,5 g Salicylsäure (auf 4 bis 5 g Gerste und 150 ccm Wasser), wobei Sie eine farblose Lösung erhalten, welche dann mit Salzsäure

(1) Dingl. pol. J. **247**, 350 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **248**, 430 (Ausz.). — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 473, 489, 505. — (4) Rep. anal. Chem. **3**, 90. — (5) Dingl. pol. J. **249**, 183.

verzuckert und in welcher die Glucose mit Kupferlösung titrirt wird. L. Aubry analysirte 5 Proben „*Chevaliergerste*" aus dem Elsafs, 1882er Ernte und fand auf Trockensubstanz berechnet :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stärke	62,73	58,20	60,39	65,49	66,34
Stickstoff . . .	1,9008	1,9456	1,6208	1,6400	1,7456
Entspr. Proteïnstoffe .	11,88	19,16	10,13	10,25	10,91
Phosphorsäure . .	1,053	1,082	1,064	1,030	1,062.

M. Schwarz analysirte verschiedene Sorten *amerikanischer Gerste.*

K. Michel und Jaeckel-Handwerk (1) haben den Einflufs verschiedener Weichwasser auf *böhmische Gerste* (von 1,1994 spec. Gewicht, 15,01 Proc. Wassergehalt, 2,55 Proc. Aschengehalt und 63,75 Proc. Extractgehalt) studirt. Verwendet wurde destillirtes Wasser (I), 1 procentige Kochsalzlösung (II) und Brunnenwasser (mit 425 mg Abdampfrückstand per Liter, wovon 120 mg organisch) (III). Mit dem Weichwasser wurde dreimal gewechselt. Die erhaltenen Resultate sind auf 100 g Gerste berechnet :

	1. Weiche Dauer 25 Stunden			2. Weiche Dauer 20 Stunden			3. Weiche Dauer 29 Stunden			Im Ganzen 74 Stunden		
		Entzogene Substanz			Entzogene Substanz			Entzogene Substanz			Entzogene Substanz	
		unorg.	organ.		unorg.	organ.		unorg.	organ.		unorg.	organ.
	ccm	g	g	ccm	g	g	ccm	g	g	ccm	g	g
I.	42	0,129	0,109	13,6	0,070	0,064	8	0,053	0,048	63,6	0,252	0,221
II.	38	0,087	0,130	12,8	0,650	0,109	6	0,324	0,040	56,8	1,061	0,279
III.	42	0,131	0,121	8,0	0,067	0,067	10	0,043	0,043	60,0	0,241	0,231

Keimversuche zeigten, dafs Körner von I und III regelmäfsig keimten, Körner von II die doppelte Zeit brauchten.

In ähnlicher Weise haben Mills und Pettigrow (2) den Einflufs von *Calciumcarbonat* und *Calciumsulfat* auf das Weichen

(1) Dingl. pol. J. **247**, 82 und Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1882, 98. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 83 und Allgem. Zeitschr. für Bierbrauerei 1882, 81.

der Gerste untersucht, wobei Dieselben folgende Resultate erhielten:

Versuch	Carbonat in Weichwasser	Die erhaltene Lösung enthielt g in 1 Liter				
		Rückstand	Asche	Extract	Stickstoff	Mittlere Weichtemp.
1	0,896	4,817	3,017	1,800	0,0546	4,8°
2	0,672	4,670	2,870	1,800	0,0742	"
3	0,448	4,582	2,830	1,752	0,0770	"
4	0,224	4,440	2,752	1,688	0,0973	"
5	0,000	4,015	2,540	1,478	0,0953	"

Versuch	Weichwasser. Gyps	Die erhaltene Lösung enthielt g in 1 Liter				
		Rückstand	Asche	Extract	Stickstoff	Mittlere Weichtemp.
1	2,210	7,240	4,440	2,800	0,0546	11°
2	1,657	7,470	4,296	3,174	0,0616	"
3	1,105	6,000	3,440	2,560	0,0532	"
4	0,552	5,480	3,400	2,080	0,0560	"
5	0,000	5,110	2,760	2,350	0,0716	"

Dieselben haben auch zu demselbem Zweck *Burtoner Wasser* benutzt und dasselbe analysirt. Sie fanden ferner, dafs Wasser der Gerste zwei Eiweifskörper entzieht, wovon einer durch Metaphosphorsäure in der Kälte, der zweite nur beim Kochen fällbar ist.

Nach den „Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für *Brauerei*" in München (1) ist zur Beurtheilung einer *Braugerste* ein Keimversuch in Form einer Probemälzung sehr zu empfehlen. Daselbst sind auch die Gehalte verschiedener Gerstensorten und der daraus erhaltenen Malze an Stickstoff und Asche sowie die Analysen der letzteren angegeben.

Nach Untersuchungen von Th. Schwarz (2) ist *Bier* im Stande, aus Messing *Kupfer* (und wahrscheinlich auch Zink) aufzulösen, doch ist die Menge des gelösten Kupfers eine minimale. Durch Versuche wurde festgestellt, dafs wässerige Lösungen von *Milchsäure* und *Essigsäure*, in der Verdünnung wie

(1) Dingl. pol. J. 247, 168. — (2) Rep. anal. Chem. 1883, 291.

m Biere, im erhöhten Mafse Kupfer aus *Messing* auflösen und afs die lösende Wirkung dieser Säuren im Biere nur durch inige Substanzen, z. B. *Dextrin*, beeinträchtigt wird.

Aus einem Artikel in Dingler's Journal über die Herstellung von *Kartoffelstärke* (1) ist Folgendes hervorzuheben : Vitykowski hat vergleichende *Kartoffel*anbauversuche ausgeführt und die erhaltenen Kartoffelsorten auf ihren Stärkegehalt ntersucht. — In entsprechender Weise hat F. Heine 89 verchiedene Kartoffelsorten untersucht und betont, dafs man erst ach vierjähriger Ernte über den Werth einer Kartoffel entcheiden könne. — M. Märker untersuchte in einer Probe ächsischer *Zwiebelkartoffeln* dieselben einzeln auf ihren Stärkeehalt, wobei derselbe als von 23,3 Proc. bis 25,5 Proc. wechselnd efunden wurde. Durch Düngung mit Kalisalzen soll nach Demelben der Ertrag an Kartoffeln gesteigert, dagegen der Gehalt erselben an Stärke etwas vermindert werden. — Von Saare rurden ferner die Verluste bei der *Stärke*fabrikation besprochen.

L. v. Wagner (2) hat in Dingler's Journal einen sehr teressanten Aufsatz über die *Maisstärke*fabrikation als neuen ndwirthschaftlichen Industriezweig publicirt.

F. Allihn (3) studirte den Einflufs verschieden starker Salzäure bei der Verzuckerung von *Stärke* auf die Verzuckerungseschwindigkeit und erhielt die in folgender Tabelle zusammenestellten Resultate :

ersuchs-dauer Minuten	Bei Verwendung einer Salzsäure von				
	10 Proc.	5 Proc.	$3^1/_3$ Proc.	2 Proc.	$1^1/_3$ Proc.
	wurde Stärke verzuckert : Proc.				
2	92,6	—	—	—	—
5	92,1	—	—	—	—
10	—	90,6	—	—	—
15	91,7	—	—	—	—
30	89,6	94,3	93,27	84,94	—
50	87,4	93,3	—	—	—
60	—	—	94,65	93,68	87,85
90	—	—	94,49	95,05	92,87
105	—	—	—	94,89	—
120	—	—	—	—	93,84
150	—	—	—	—	94,65

(1) Dingl. pol. J. **248**, 381. — (2) Dingl. pol. J. **250**, 173. — 3) Dingl. pol. J. **250**, 554.

Derselbe(1) beschrieb ferner eine *Druckflasche* zur Verzuckerung der Stärke.

Nach T. F. Hanausek (2) zeichnen sich die *Stärke*körner des *Kastanien*mehles durch dreieckige, mit spitzen Verlängerungen versehene Formen aus und ist deren Gröfse 0,0201 bis 0,0256 mm. Ebenso charakteristisch sind für dieses Mehl die kleinen polygonalen Kleberzellen, die dünnwandigen, durch Eisenchlorid gebläuten elliptischen Mittelschichtzellen, die dickwandigen braunen Oberhautzellen und die Haare mit wechselnder Wandstärke.

Nach eingehenden Untersuchungen von V. Berthold (3) können zum Nachweise von *Weizenmehl* im *Roggenmehl* auf mikroskopischem Wege nur folgende Elemente benutzt werden: die Kleberkörner, die Querzellen und die Fruchthaare.

Um *Mehl* auf *Mutterkorn* zu prüfen, gab R. Palm (4) folgende Methode an: Das Mehl wird mit 10 bis 15 Thln. Spiritus (35- bis 40 procentig) unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bei 30 bis 40° ausgezogen und das Filtrat mit Bleiessig vollständig gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, abgeprefst und noch feucht mit kalt gesättigter Boraxlösung bei gelinder Wärme digerirt; ist Mutterkorn vorhanden gewesen, so ist die Boraxlösung durch den Farbstoff desselben violett gefärbt und wird derselbe durch concentrirte Schwefelsäure in dunkelvioletten Flocken ausgefällt. Zum Nachweise des Mutterkornes im *Brote* wird letzteres getrocknet, gepulvert, mit der 10- bis 15 fachen Menge Spiritus von 40 Proc. 5 bis 10 Minuten gelinde erwärmt und die Lösung über Kohle filtrirt. Hierauf wird eingedampft, abermals in Spiritus gelöst, durch Kohle filtrirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag rührt von organischen Säuren des Mutterkornes her und dient seine Menge zur Beurtheilung der anfangs vorhandenen Quantität Mutterkorn (Mutterkorn giebt 8 Proc. Niederschlag).

(1) Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie u. s. w. 1883, 791. — (2) Dingl. pol. J. 250, 230. — (3) Dingl. pol. J. 250, 227. — (4) Dingl. pol. J. 250, 231 und Zeitschr. anal. Chem. 1883, 319.

Cl. Richardson (1) hat verschiedene *amerikanische Wei-n-* und *Kornsorten* analysirt. Auf die sehr eingehende ver-leichende Untersuchung kann hier nur verwiesen werden.

Balland (2) untersuchte das *Getreide der Indier* und ind, dafs in demselben fremde Körner von folgenden Pflan-ıngattungen sich vorfinden : Leguminosen, Cucurbitaceen, uphorbiaceen und Lineen.

O. Kellner (3) hat in Gemeinschaft mit N. Oschikawa, bara, H. Imai, A. Sako, J. Savano und Tanigutschi ie Zusammensetzung von einigen als menschliche *Nahrungs-ittel* in Verwendung stehenden *japanischen* landwirthschaft-chen Producten untersucht. Folgende achtzehn Nahrungs-ittel wurden geprüft : Sumpfreis, Bergreis, Mais, Panicum alicum, Sorghum saccharatum, Phaseolus radiatus, Canavalia ıcurva, Früchte von Solanum melongena (Eierpflanze), Schöfs-nge von Bambusa puerula, Batate weifsfleischig, Batate gelb-eischig, Dioscorea japonica, Arctium lappa, Colocasia antiqua-ım, Conophollus, Konjak, Brassica raper rapifera (Turnips) nd zwei Sorten von Raphanus sativus.

A. R. Leeds (4) analysirte verschiedene *Kindernährmittel* ır Bestimmung ihres *diätetischen Werthes.*

Nach Versuchen von E. Johanson (5) sind organische äuren, wie *Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure* u. s. w., wie ılche in den *sauren Fruchtsäften* vorkommen, im Stande, beim ochen mit Rohrzuckerlösungen einen grofsen Theil (bis 50 roc.) des *Rohrzuckers* zu invertiren. Der mitunter sehr hohe ehalt von Zuckerwaaren an *Traubenzucker* dürfte auf diese hatsachen zurückzuführen sein.

R. Kayser (6) hat die Zusammensetzung einer Reihe von *rüchten* und *Fruchtsäften* bestimmt.

(1) Washington, Departement of Agriculture, Chemical Division, Bulletin r. 1. — (2) Compt. rend. **97**, 805. — (3) Landw. Vers.-Stat. **30**, 42. —) The Medical News 1883, 21. July. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, ı5. — (6) Rep. anal. Chem. 1883, 289.

Nach Levat (1) enthält der *Melonensaft* einen nicht direct gährungsfähigen *Zucker*. Nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure kann der Saft behufs *Alkohol*gewinnung vergohren werden.

R. Kayser (2) hat *südfranzösische Korinthen* untersucht. Dieselben enthielten :

	Proc.
In Wasser lösliche Substanzen, als Extract durch Auskochen der Früchte bis zur Erschöpfung bestimmt	71,80
Wasser, als Trockneverlust bei 100°	14,85
Mineralstoffe (Asche)	2,68
In Wasser löslich :	
Mineralstoffe	1,46
Zucker	53,32
Freie Säure auf Weinsäure berechnet	1,89
Traubensäure	1,86
Weinsäure	—
Aepfelsäure	0,720
Schwefelsäure (SO_3)	0,104
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,152
Magnesia (MgO)	0,065
Kalk (CaO)	0,128
Kali (K_2O)	0,763

E. Ungar und G. Bodländer (3) fanden in conservirtem *Spargel*, sowie in *Aprikosen*- und *Erdbeerconserven*, welche in verzinnten Blechbüchsen sich befanden, Zinn. Sie haben auch Thierversuche angestellt, um die toxische Wirkung des Zinns in diesen Conserven zu constatiren, mit welchen Versuchen Sie jedoch noch beschäftigt sind.

E. Borgmann (4) hat verschiedene *Gewürze*, wie *schwarzen Pfeffer, weifsen Pfeffer, Zimmt, Muscatblüthe, Nelken* u. s. w. auf ihren Werth geprüft. Es wurden hierbei bestimmt : a) der alkoholische Extract aus der Differenz des bei 100° getrockneten Rückstandes, b) der alkoholische Extract durch Eintrocknen des Auszuges bei 100° im trockenen Leuchtgasstrome, c) durch

(1) Compt. rend. **97**, 615. — (2) Rep. anal. Chem. **3**, 67. — (3) Rep. anal. Chem. 1883, 388 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 535.

enz das ätherische Oel und das Wasser und schliefslich
Asche.

Heizung und Beleuchtung.

us einem längeren Bericht über die Reinigung von *Kes-*
isewasser, von F. Fischer (1), ist Folgendes hervorzu-
. Ein solches Wasser zeigte bei mehrwöchentlicher Be-
ng ein heftiges Schäumen im Kessel, wodurch der Dampf
reinigt wurde; bei der Untersuchung ergab sich als Ur-
dieser Erscheinung ein bedeutender Gehalt des Wassers
ganischer Substanz, Ammoniak und salpetriger Säure. —
von G. S. Strong (2) angegebene *Vorwärmer* soll bei
eraturen über 130° nicht nur das *Calciumcarbonat*, sondern
das *Calciumsulfat* ausscheiden. — P. Brauser (3) em-
t, die *Kessel* mit einer Mischung von Theer mit 20 bis
oc. Graphit auszustreichen, und rathet entschieden von
enutzung des Zinks (4) als Mittel gegen den Kesselstein
Nach Dupré (5) ist das Anti*kesselstein*mittel *„Lapidolyd“*
mmen werthlos. — Ein solches von S. Weber hat folgende
mensetzung:

Wasser	10,20
Sägespähne und sonstige organ. Stoffe . .	4,10
In Wasser lösliche Salze (unreine Soda) .	49,20
In Salzsäure löslich ($CaCO_3$, $MgCO_3$, Al_2O_3)	4,34
Unlöslich (Sand u. dgl.)	31,84.

Antikesselsteinextract“ von L. Javal frères ist zum gröfs-
heil organischer Natur (2,35 Proc. Asche) und ebenfalls
los. — Das Kesselsteinmittel von Baudet (6) besteht aus

Dingl. pol. J. **247**, 454. — (2) J. of the Franklin Inst. 1882, **114**,
(3) Glaser's Annalen 1883, 90. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1452. —
ochenschrift des Vereins deutsch. Ing. 1882, 282. — (6) D. R. P.
383 vom 2. September 1881.

15 Thln. *unterschwefligs. Natrium*, 10 Thln. Glycerin und 10 Thln. Wasser. — Nach E. Bohlig und G. O. Heyne (1) soll das zum Speisen verwendete Wasser zunächst Cylinder passiren, welche mit Magnesia und Sägespähnen gefüllt sind.

Ferd. Fischer (2) hat die *Rauchgase* einer *Dampfkesselfeuerung* untersucht. Im Durchschnitt von 40 Analysen und Temperaturbestimmungen, welche alle 10 Minuten während 7 Stunden ausgeführt wurden, entwichen die Gase mit 5,96 Proc. Kohlensäure, 14,55 Proc. Sauerstoff, 79,49 Proc. Stickstoff und 221° Temperatur. Die Temperatur der eintretenden Luft betrug im Durchschnitt 37°. Nachdem durch Steine die hintere Rostfläche behufs geringerem Luftzutritt dicht verdeckt war, wurden abermals in ähnlicher Weise die Rauchgase analysirt und wurde gefunden, daſs hierbei nach dem Durchschnitt von 41 Analysen die Rauchgase mit 9,50 Proc. Kohlensäure, 9,90 Proc. Sauerstoff, 80,6 Proc. Stickstoff und 196° Temperatur entwichen; die Temperatur der Luft des Kesselhauses betrug bei diesem Versuche durchschnittlich 30°. Aus der bekannten Zusammensetzung des Brennmaterials und den gefundenen Daten wurde dann der Brennwerth resp. der Wärmeverlust berechnet. Derselbe behauptet ferner, daſs zur richtigen Beurtheilung einer Feuerung mindestens 5 bis 6 Rauchgasanalysen pro Stunde gemacht werden müssen.

Von M. v. Pettenkofer (3) wurden vergleichende Versuche über den *Kohlensäure*gehalt und die Temperatur der *Luft* bei Gas und elektrischer Beleuchtung im kgl. Residenztheater zu München ausgeführt. Bei leerem Hause betrug der Kohlensäuregehalt anfangs $^4/_{10000}$, dann bei :

	Parket	1. Rang	2. Rang
Gasbeleuchtung nach $^1/_2$ Stunde	5	11	14
„ „ 1 Stunde	6	10	20
elektrischer Beleuchtung nach 1 Stunde	5	5	6.

War das Haus besetzt, so stieg die Kohlensäure bei Gasbeleuch-

(1) D. R. P. Nr. 16574 vom 14. April 1881. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 73. — (3) Dingl. pol. J. **249**, 391.

ıng auf 23, bei elektrischer Beleuchtung auf 18 : 10000. Die emperaturen ergeben sich aus folgenden Tabellen :

Gasbeleuchtung:

	Leeres Haus. Temperatur im Freien 11,8°			Volles Haus. Temperatur im Freien 11,5°		
	Parket	1. Rang	2. Rang	Parket	1. Rang	2. Rang
inimum .	15,2	16,2	16,2	16,0	16,8	21,6
aximum .	16,5	19,4	25,4	22,2	23,6	29,0
ifferenz .	1,3	3,2	9,2	6,2	6,8	7,4

Elektrische Beleuchtung.

	Leeres Haus. Temperatur im Freien 17,6°			Volles Haus. Temperatur im Freien 15°		
	Parket	1. Rang	2. Rang	Parket	1. Rang	2. Rang
inimum .	16,6	17,2	17,5	17,6	18,0	18,0
aximum .	16,9	18,0	18,5	19,6	21,2	23,0
ifferenz .	0,3	0,8	0,9	2,0	3,2	4,2

F. Fischer (1) untersuchte den Einflufs der *künstlichen 'eleuchtung* auf die *Luft* geschlossener Räume. Aus der Unterıchung geht hervor, dafs *Solaröl* und *Erdöl* am wenigsten, *euchtgas* und *Talg* am meisten Kohlensäure und Wasserdampf efern. Freibrennende Flammen geben nur bei ganz ruhiger uft vollständige Verbrennungsproducte; bei mit Cylindern ver-:henen Lampen sind, wenn die Flammen weder zu grofs noch ı klein sind, keine unvollständigen Verbrennungsproducte nachıweisen. Bei gleicher Lichtstärke liefert die Gasbeleuchtung m meisten Wärme.

In den *Chemical News* (2) sind die Regeln zur Verhütung on *Feuersgefahr* durch das *elektrische Licht*, aufgestellt vom 'ongrefs der Elektriker am 11. Mai 1882 zu London, wiederegeben.

Wie einer unten angegebenen Quelle (3) entnommen weren konnte, verwenden Vale und Roosevelt zur *Carburirung*

(1) Dingl. pol. J. **248**, 375. — (2) Chem. News **47**, 194. — (3) Monit. :ientif. [3] **13**, 197.

von *Leuchtgas* besonders gereinigtes *Naphtalin*. Die Sättigung des Leuchtgases mit Naphtalin geschieht in besonders hierzu construirten Lampen.

A. Wanklyn (1) berichtete über die praktischen Resultate einer von Cooper vorgeschlagenen Verwendung von mit Kalk versetzter Kohle in der *Gas*fabrikation. Dieselben sollen sehr günstige sein.

In einem Aufsatze über die Herstellung von *Leuchtgas* (2) sind unter Anderem auch mehrere *Oefen* zur Erzeugung von Leuchtgas beschrieben.

Ferd. Fischer (3) gab die Methode der Untersuchung von *Leuchtgas* mittelst Seines früher beschriebenen Apparates (4) an. Danach wird wie gewöhnlich zuerst Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt, hierauf die schweren Kohlenwasserstoffe durch eingeführte, mit rauchender Schwefelsäure getränkte Coakskugeln absorbirt. Nach dem Einführen von etwas Kalilauge werden dann in einem Theil des Gases die zurückgebliebenen nicht absorbirten Kohlenwasserstoffe mittelst Sauerstoff und Luft von bekannter Zusammensetzung verpufft. In einer besonderen Probe des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Gases werden nun sämmtliche Kohlenwasserstoffe direct mit Sauerstoff und Luft verbrannt. Aus der Differenz der in den zwei Versuchen erhaltenen Daten ergiebt sich das Volumen der Kohlensäure (k) und die Contraction (n), welche den absorbirbaren Kohlenwasserstoffen entsprechen. Da nun nach den Gleichungen: $C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O$; $C_3H_6 + 9O = 3CO_2 + 3H_2O$; $C_6H_6 + 15O = 6CO_2 + 3H_2O$ 2 Vol. Aethylen mit 6 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Kohlensäure somit die Contraction 2, 2 Vol. Propylen mit 9 Vol. Sauerstoff 6 Vol. Kohlensäure, somit die Contraction 2,5, und 2 Vol. Benzol mit 15 Vol. Sauerstoff 12 Vol. Kohlensäure, somit ebenfalls die Contraction 2,5 geben, so erhält man die Werthe für Aethylen (a), für Propylen (p) und für Benzol (b) aus folgenden Gleichungen : $v = a + b + p$,

(1) Chem. News 49, 174. — (2) Dingl. pol. J. 248, 25. — (3) Dingl. pol. J. 249, 178. — (4) JB. f. 1880, 1249.

= 2a + 3p + 6b, n = 2a + 2,5p + 2,5b und a = 5v 2n, p = 1/3(8n − 14v − k), b = 1/3(2v + k − 2n). erselbe weist ferner nach, daſs die Gaskraftmaschinen mit r doppelten, ja drei- bis vierfachen Luftmenge als zur Verennung erforderlich ist, arbeiten, woraus Er schlieſst, daſs an zum Betriebe solcher Maschinen viel weniger reiche Gase B. *Generatorgase* wird verwenden können.

G. E. Davis (1) schlug vor, für den Fall der Verwendung on *Steinkohlengas als Heizmaterial*, dasselbe erst mittelst Olivenöl, apsöl oder durch ölige Kohlenwasserstoffe zu reinigen. Diese ittel halten sämmtliche Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 18° ıfwärts zurück und das entweichende Gas brennt ohne zu uchten. Nach ausgeführten Experimenten liefert das Gas aus ner Tonne Steinkohle 5 Gallonen solcher condensirbarer Kohlenasserstoffe, welche Er zum Unterschiede von Rohnaphta *Rohnzol* nennt. Dieses letztere enthält verschiedene Kohlenwasseroffe bis zum festen *Naphtalin*. — Derselbe bemerkte ferner (2), aſs in der 2. Ausgabe von Bunsen's Gasometrie bereits eine ethode der Absorption dieser Kohlenwasserstoffe durch Alkool angegeben sei.

Auf einen längeren Bericht von F. Fischer (3) über *euchtgasheizung* kann hier nur verwiesen werden.

W. Smith (4) berichtete über die *Coaks*gewinnung in den erschiedenen eingeführten Oefen, sowie über die gleichzeitige *heer*gewinnung bei dieser Fabrikation.

Scheurer-Kestner (5) besprach die Resultate der Verıche über die Bestimmung der Verbrennungswärme der *Steinohlen, Coaks* u. s. w. von Bunte (6) und Stohmann (7). r wies nach, daſs die Genannten bei Ihren Versuchen Appaate uud Methoden benutzten, mittelst welcher keine genauen esultate zu erhalten sind. Die von Bunte und Stohmann

(1) Chem. News **48**, 229. — (2) Chem. News **48**, 248. — (3) Dingl. ol. J. **249**, 374; **250**, 35. — (4) Chem. News **48**, 185. — (5) Bull. soc. him. [2] **40**, 257; Compt. rend. **97**, 268. — (6) Bunte: Untersuchungen ber die Verbrennungswärme und den Heizwerth der verschiedenen Brennıaterialien, 3 Bände, München 1879, 1881, 1882. — (7) JB. f. 1879, 90.

gefundenen Zahlen sind daher um vieles zu klein gegenüber jenen, die Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus (1) mit dem Favre-Silbermann'schen Calorimeter (2) erhielten.

F. H. Storer und D. S. Lewis (3) haben die relativen Mengen der *in verschiedenen Coakssorten eingeschlossenen*, wesentlich aus Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehenden *Gase* bestimmt.

Scheurer-Kestner (4) berechnete auf Grund der Versuche von Foster (5), dafs bei der vorgeschlagenen Gewinnung von *Ammoniak* bei der C[illegible]itung (6) der Werth des gewonnenen Ammonia[illegible]t an Wärmeeinheiten gleich käme, wenn die[illegible]n de[illegible]kung nicht in Rechnung gezogen würde[illegible]len let[illegible]en jedoch auch berücksichtigt werden, so[illegible]n diese D[illegible] von Ammoniak nicht lohnen.

J. Jameson hat in [illegible]ortrage (7) die ungenügende Ausnutzung der [illegible]te der *Steinkohlen*, sowie die neueren Gewinnun[illegible]er Producte (Gas, Ammoniak und Theer) bespro[illegible]

A. Ledebur (8) macht[illegible] den Irrthum der Ansicht aufmerksam, dafs sich beim Verbrennen von *Kohle* bei hoher Temperatur Kohlensäure, bei niederer Temperatur Kohlenoxyd bilde. Er hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um das relative Verhältnifs der Kohlensäure zum Kohlenoxyd beim Verbrennen von Kohle (Holzkohle) bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen; hierbei fand Er folgende Zahlen :

		Kohlensäure	Kohlenoxyd
Unter Zinkschmelzhitze	circa 350° C.	78,6	21,4 Proc.
Bei Zinkschmelzhitze	„ 440° „	72,4	27,6 „
Noch dunkle Rothgluth	„ 520° „	71,4	28,6 „
Anfangende Kirschrothgluth	„ 700° „	62,6	37,4 „
Gelbgluth	„ 1100° „	1,3	98,7 „

(1) JB. f. 1869, 1122. — (2) JB. f. 1868, 63. — (3) Am. Chem. J. 4, 409. — (4) Compt rend. 97, 179. — (5) Chem. Soc. J. 43, 105. — (6) Monit. scientif. [3] 13, 807. — (7) Chem. Soc. Ind. J. 2, 114; Monit. scientif. [3] 13, 580. — (8) Chem. Centr. 1883, 77 (Ausz.); 258 (Ausz.).

Nach Versuchen von Fayol (1) ist die Ursache der *Selbstentzündung der Steinkohlen* in der Sauerstoffaufnahme der Kohle zu suchen; dieselbe erfolgt viel schneller als beim Schwefelkies und ist um so energischer je feiner die Kohle vertheilt ist. Auch ein Zusatz von Schwefelkies zur Kohle beschleunigt keineswegs deren Entzündung.

Brard (2) erzeugte ein *Elektricität* lieferndes *Brennmaterial*, indem Er aus Kohlenklein mit Melasse oder Theer einerseits und Salpeter und Asche andererseits Prismen formte und zwei solche Prismen zu einem Ziegel zusammenfügte. Salpeter- und Kohlenprisma, sowie der ganze Ziegel sind mit dünnen Asbestplatten umhüllt. In die Prismen sind Kupfer- oder Messingstäbe eingefügt, deren einerseits hervorstehende Enden als *Elektroden* dienen. Die Ziegel werden einseitig in starkem Feuer erhitzt und durch die Verbrennung wird Elektricität erzeugt.

E. Johanson (3) hat einen *Torf* vom nordöstlichen Ufer des *Ladoga-Sees* auf seine Zusammensetzung und seinen Heizwerth geprüft. Derselbe enthielt 27,71 Proc. hygroskopisches und 33,35 Proc. chemisch gebundenes Wasser; bei 140° getrocknet enthielt er 49,92 Proc. Kohlenstoff, 5,95 Proc. Wasserstoff, 1,88 Proc. Stickstoff, 27,76 Proc. Sauerstoff und 14,49 Proc. Asche; der angestellten Berechnung nach ergaben sich für diesen Torf 4179,18 nutzbare Wärmeeinheiten.

O. Braun (4) empfahl einen vom ihm *verbesserten* Abel-schen *Petroleumprober* (5).

Alex. Ehrenberg (6) beschrieb einen *Apparat* zur Prüfung des *Erdöles* auf Entflammbarkeit (7).

Nach F. Beilstein (8) geben die von Abel, Engler (9) und Anderen angegebenen *Apparate* zur Untersuchung des *Erd-*

(1) Dingl. pol. J. **247**, 506 und Compt. rend. d. l. Soc. de l'industrie minérale 1882, 66. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 94. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 17. — (4) Dingl. pol. J. **247**, 27 und D. R. P. Kl. 42, Nr. 19757 vom 14. März 1882. — (5) JB. f. 1880, 1364; f. 1881, 1200, 1317; f. 1882, 1458. — (6) Dingl. pol. J. **250**, 172 und D. R P. Kl. 42, Nr. 23235 vom 3. Januar 1883. — (7) Vgl. JB. f. 1882, 1458. — (8) Dingl. pol. J. **250**, 169; Zeitschr. anal. Chem. 1883, 309. — (9) JB. f. 1880, 1364.

öles nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die Construction derselben genau eingehalten ist; Er führt die Beschreibung eines von Ihm verbesserten einfachen Apparates an, welcher im Wesentlichen aus einem Glascylinder (zur Aufnahme des Erdöles) besteht, in welchem bis zum Boden ein mit einer Brause versehenes Messingrohr und ein Thermometer eingeführt ist. Der Cylinder wird in ein Wasserbad gesenkt, in welchem die Temperatur sehr langsam steigt; gleichzeitig wird bei jedem erreichten Temperaturgrad durch das Messingrohr ein kurzer Luftstrom getrieben und an die Mündung des Cylinders ein Flämmchen gehalten. Die Entzündungstemperatur wird in diesen Apparat um 5° höher als in dem Engler'schen angegeben, und differiren die Bestimmungen höchstens um ¼°. Zur Feststellung der Tauglichkeit zum Brennen mufs nach Demselben das Erdöl stets einer fractionirten Destillation am besten mit Hülfe des Glinsky'schen Dephlegmators (1) unterworfen werden. *Amerikanisches Erdöl* enthält höchstens 5 Proc. unter 150° siedende und soll weniger als 15 Proc. über 270° siedende *Kohlenwasserstoffe* enthalten. Im *kaukasischen Erdöl* finden sich die Wasserstoffadditionsproducte C_nH_{2n} der aromatischen Kohlenwasserstoffe vor, welche wohl ein höheres spec. Gewicht aber auch eine gröfsere Leuchtkraft des Oeles bedingen. Ein vorzügliches *Erdöl* von *Baku* hatte das spec. Gewicht 0,836 bei 15° und zeigte folgende Zusammensetzung :

Leichtes Oel,	Siedepunkt bis 150° . . .	0,0
Leuchtöl,	„ 150 bis 270° .	80,0
Schweres Oel,	„ über 270° . .	20,0
		100,0.

Nach der Meinung Beilstein's könnten die als Nebenproduct in grofser Menge abfallenden werthlosen Schweröle im Kaukasus als Beimengung zu den Leuchtölen verwendet werden, nur müfsten dann beim Brennen Lampen mit flachen Gefäfsen benutzt werden.

(1) JB. f. 1875, 26.

D. Mendelejew (1) hat die spec. Gewichte der zwischen 15 und 150° siedenden Antheile des *Erdöles von Baku* bestimmt (2) und gefunden, dafs dieselben nicht immer entsprechend dem Ansteigen des Siedepunktes zunehmen. Nach Demselben sind in diesem Erdöl die gleichen *Kohlenwasserstoffe* wie im amerikanischen Erdöl vorhanden, aufserdem findet sich jedoch ein bei 55° siedender Kohlenwasserstoff mit höherem spec. Gewicht als das Hexan vor; aufser den Grenzkohlenwasserstoffen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} enthält das genannte Erdöl wahrscheinlich auch Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

W. Markownikow und W. Oglobin (3) haben Ihre Untersuchungen (4) des *kaukasischen Erdöls* fortgesetzt. Vorerst stellten Sie durch Vergleichung verschiedener Erdöle fest, dafs der Ausdehnungscoëfficient im Allgemeinen desto geringer, je gröfser das spec. Gewicht des Oeles ist, und zwar unabhängig von dem Ursprung desselben. Kaukasisches Erdöl lenkt, wenn vollkommen entfärbt, die Polarisationsebene nicht ab, ist in Wasser nicht vollkommen unlöslich, enthält in Alkohol unlösliche harzige Theile, löst gasförmige Kohlenwasserstoffe um so leichter, je reicher dieselben an Kohlenstoff sind, und löst Salze und Metalloxyde nur so lange, als in demselben sauerstoffhaltige Körper vorhanden sind. Verbrennungen des Erdöls der Quelle Beckendorff's ergaben für Kohlenstoff 86,65, 87,01 und 86,89 Proc., für Wasserstoff 13,35, 13,22 und 13,18 Proc. Ferner wurden gefunden : 0,064 Proc. Schwefel, 0,9 Proc. Asche (Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, Kupfer und Spuren von Silber) und Spuren der Fettreihe nicht angehöriger Säuren, Phenole sowie 3 Proc. Harze. Der Sauerstoffgehalt der Fractionen dieses Erdöls steigt mit den spec. Gewichten und den Siedetemperaturen. Schwefelsäure entzieht demselben nach längerem Schütteln sämmtliche Körper bis auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Das Bräunen der Erdöldestillate rührt von der Oxydation der sauerstoff-

(1) Dingl. pol. J. **250**, 171 und J. d. russ. chem. Ges. 1883, 189. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1455. — (3) Ber. 1883, 1873 (Ausz.). — (4) JB. f. 1881, 1317; f. 1882, 1455.

haltigen Körper, sowie der *aromatischen Substanzen* her. Zur Eruirung der Natur der aromatischen Substanzen wurden die einzelnen Fractionen mit Schwefelsäure behandelt und die resultirenden *Sulfosäuren* isolirt. Auf Grund der Resultate dieser Behandlung constatiren Dieselben in den von 120 bis 210° siedenden Fractionen des Erdöls von Baku die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe : *Pseudocumol, Durol, Isodurol* und andere Isomere des *Cymols*, *Diäthyltoluol, Isoamylbenzol* und andere der Formel $C_{11}H_{16}$. Auf analoge Weise wurde nachgewiesen, dafs die über 210° si tionen *Kohlenwasserstoffe* der Formeln C_nH_{2n-8}, C C_nH_{2n-12} enthalten. Unter sämmtlichen der F sprechend gefundenen Kohlenwasserstoffen fanden sich , welche directe *Halogenadditionsproducte* liefe ieselben behaupten nun, dafs das hohe spec oducte des *russischen Erdöls*, welche bei ders eden, wie die Producte des *amerikanischen* cht allein durch das höhere spec. Gew. der e den Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bedingt wird, wie eils nd Kurbatow (1), sowie Schützenberger und Jonine (2) annehmen, sondern auch abhängt von dem Vorhandensein einer gröfseren Menge von aromatischen Kohlenwasserstoffen, ebenso auch von sauerstoffhaltigen Verbindungen und endlich auch von unbedeutenden Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Die beim Behandeln des Erdöls mit rauchender Schwefelsäure zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, welche Sie mit dem Namen *Naphtene* belegen, sind nicht als Additionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu bezeichnen, sondern als eine ganz neue Reihe von *Kohlenwasserstoffen*. Mit Salpeterschwefelsäure behandelt liefern sie nämlich nur geringe Mengen nitrirter Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe. Es wurden folgende *Naphtene* isolirt :

(1) JB. f. 1880, 435; f. 1881, 1316. — (2) In der JB. f. 1880, 435 angeführten Abhandlung.

		Siedetemperatur	Spec. Gew.
Dekanaphten	$C_{10}H_{20}$	160 bis 162°	0,795 (0°)
Endekanaphten	$C_{11}H_{22}$	180 „ 185°	0,8119 (0°)
Dodekanaphten	$C_{12}H_{24}$	196,5 „ 197°	0,8055 (14°)
Tetradekanaphten	$C_{14}H_{28}$	240 „ 241°	0,8390 (0°)
Pentadekanaphten	$C_{15}H_{30}$	246 „ 248°	0,8294 (17°).

Durch Einwirkung von Chlor entstehen *Substitutionsproducte*, z. B. $C_{10}H_{19}Cl$, $C_{11}H_{21}Cl$ u. s. w., aus denen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} erhalten werden können. Die optischen Eigenschaften der Naphtene sind in einer Tabelle zusammengestellt. Durch Oxydation derselben konnte kein Anhaltspunkt für die Constitution dieser Körper gewonnen werden. Dieselben stellen in reinem Zustande farblose, an der Luft sich nicht verändernde Flüssigkeiten von schwachem Erdölgeruch vor. Aus Erdöldestillate vom spec. Gewicht 0,870 konnten durch Natronlauge *Phenole* und Säuren isolirt werden. Untersucht wurden nur die Säuren, welche bei 250 bis 300° überdestillirten; es gelang derart, die *Undekanaphtensäure* $C_{10}H_{19}$-CO_2H und die *Dodekanaphtensäure* $C_{11}H_{21}$-CO_2H zu erhalten, welch letztere identisch ist mit der von Hell und Medinger (1) erhaltenen *Petroleumsäure*. Diese *Naphtensäuren* sind farblose Oele, welche in Wasser unlöslich sind, wohl Alkalisalze bilden, welche jedoch durch Kohlensäure wieder zerlegt werden.

G. Gustavson (2) weist *aromatische Kohlenwasserstoffe* im *Erdöle* dadurch nach, daſs Er dasselbe mit Aluminiumbromid (hergestellt aus Aluminium und Brom) schüttelt und das Gemenge verdunsten läſst, worauf, wenn die fraglichen Kohlenwasserstoffe vorhanden waren, nadelförmige Krystalle zurückbleiben.

B. Porro (3) untersuchte vier *italienische Petroleumsorten* von Montanaro bei Piacenza, von Rivanazzuno bei Voghera, von Toceo Casanria und von San Giovanni Incarico; Derselbe berücksichtigte dabei vor Allem die relativen Mengen, die Dichten,

(1) Mineralölsäure, JB. f. 1874, 626. — (2) Dingl. pol. J. **250**, 171 und J. d. russ. chem. Ges. 1883, 401. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 77.

Ausdehnungscoëfficienten und die Farben der einzelnen durch Destillation erhaltenen Fractionen.

S. Pagliani (1) hat die Relation zwischen der Dichte und dem Siedepunkte der einzelnen Fractionen des *Erdöles* von Montechino bei Montanaro (Piacenza) nach der von Mendelejeff (2) angegebenen Gleichung bestimmt und folgende Werthe gefunden :

Fraction 60 bis 90°	d = 544,8 + 2,42 . t
„ 90 „ 100°	d = 593,1 + 1,68 . t
„ 130 „ 200°	d = 704,7 + 0,61 . t
„ 200 „ 250°	d = 668,2 + 0,81 . t.

Br. Lachowicz (3) berichtete über die Bestandtheile des *galizischen Petroleums* (4). Er verwendete nur die flüchtigsten Theile desselben, um sicher zu sein, dafs die gefundenen Körper ursprüngliche Bestandtheile des Petroleums waren. Es gelang Ihm folgende Körper nachzuweisen : *Pentan, Isopentan, Hexane, Heptan, Nonan, Decan, Benzol, Toluol, Isoxylol, Mesitylen*, Wreden'sche Kohlenwasserstoffe (5) und eine geringe Menge eines bei 10° siedenden Körpers. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe waren nicht nachweisbar.

Junker (6) studirte die Veränderungen verschiedener *Petroleum*sorten beim Brennen auf der Lampe. Die Oele wurden in gewöhnlichen Lampen bis auf einen gewissen Rest ($^1/_2$ bis $^1/_{10}$) verbrannt und dann gleichzeitig mit einem ungebrauchten Theil des Oeles auf den Entflammungspunkt, das spec. Gewicht, die Leuchtkraft und die Zusammensetzung (durch fractionirte Destillation) untersucht. Dabei wurden die Resultate erhalten : 1) Der Entflammungspunkt des in den Lampen verbliebenen Oelrestes war in mehr als 20 Fällen dem des nicht auf Lampen gewesenen Oeles gleich, oder doch nur um $^1/_2$ Grad höher oder niedriger; 2) das spec. Gewicht des Oelrestes zeigte nur in einzelnen Fällen eine Zunahme, die im Maximum 0,0025 betrug;

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 495. — (2) JB. f. 1882, 1457. — (3) Ann. Chem. **220**, 188. — (4) JB. f. 1882, 1458. — (5) JB. f. 1877, 371, 373, 378, 799. — (6) Rep. anal. Chem. **3**, 129.

3) nur ein sehr geringer Theil der leichteren Kohlenwasserstoffe wird auf gewöhnlichen Lampen früher verbrannt, als die schweren Kohlenwasserstoffe; 4) die photometrischen Messungen ergaben, dafs ein Oel, von dem $^3/_4$ abgebrannt war, $^1/_{45}$ seiner Gesammtleuchtkraft, ein Oel von dem $^6/_7$ abgebrannt war, $^1/_{11}$ seiner Gesammtleuchtkraft eingebüfst hatte. Die Abnahme der Leuchtkraft ist daher der Senkung des Niveaus zuzuschreiben (1).

E. Johanson (2) hat 2 Proben von *Petroleumrückständen* untersucht und weist auf den hohen Werth dieser Rückstände als *Heizmaterial* hin.

Oele, Fette, Harze, Lacke, Theerproducte.

A. R. Leeds (3) hat verschiedene Methoden (4) der *Seifenuntersuchung* einer vergleichenden Prüfung unterzogen und schliefslich ein Schema für eine Seifen*analyse* aufgestellt.

E. Johanson (5) untersuchte mehrere gefärbte *St. Petersburger Hausseifen.* Das diese Seifen umhüllende *Stanniol* bestand aus 80,8 Proc. Blei und 19,2 Proc. Zinn; rothgefärbte *Seifen* enthielten *Mennige,* blaugefärbte *Ultramarin;* auch die letzteren Seifen enthielten beträchtliche Mengen Blei.

Nach einem Patente (6) der Société E. Brochon & Comp. wird das *Glycerin* aus den *Seifenwässern* (7) nach folgendem Verfahren gewonnen. Die mit Kochsalz versetzten Flüssigkeiten werden filtrirt und behufs Ausscheidung von fetten Säuren mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden durch ein Klärmittel (Albumin und Metallsalz) niedergeschlagen, der Ueberschufs des Metall-

(1) Vgl. Post, chemisch technische Analyse. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 657. — (3) Chem. News **48**, 50, 67, 166. — (4) JB. f. 1877, 1081; f. 1881, 1206; Cairn's „Manual of qualitative Analysis", p. 244. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 521. — (6) Ber. 1883, 983 (Patent). — (7) Vgl. JB. f. 1882, 1462, 1463.

salzes wird durch Kalkmilch gefällt und mittelst doppeltkohlens. Natron der Ueberschufs des Kalks entfernt. Die abgezogene Flüssigkeit ist dann mit Salzsäure zu neutralisiren und in einem System von Pfannen einzudampfen, wobei das sich ausscheidende Kochsalz in die ersteren Pfannen zurückgekrückt wird. Die in der letzten Pfanne erhaltene Lauge wird dann auf Glycerin verarbeitet; das in der ersten Pfanne sich ansammelnde Kochsalz kann direct zum Aussalzen verwendet werden.

L. Naudin (1) construirte einen *Apparat*, in welchem man unter Benutzung von höchst flüchtigen Substanzen aus *Pflanzen* die *Parfüms* ausziehen kann (2). Als Extractionsmittel verwendete Derselbe *Butylwasserstoff*, *Amylwasserstoff*, *Aethyl-* oder *Methylchlorür*. Die Extractionsmittel werden von den Parfüms durch Destillation bei vermindertem Druck und sehr niederer Temperatur getrennt und die Parfüms so in sehr concentrirtem Zustande erhalten. Zur Reinigung derselben von mit ausgezogenem Wachs löst man in Alkohol, leitet einige Zeit Luft durch die Lösung und kühlt dann auf — 10° ab, wodurch das Wachs sich ausscheidet und durch Filtration bei derselben Temperatur eine alkoholische Lösung des Parfüms erhalten wird. Die nach dieser Methode dargestellten ätherischen *Oele* sind sehr haltbar. Naudin ist der Meinung, dafs die Hauptmasse der Parfüms die *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n-4} bilden, indem erstere mit Spuren von Aetznatron gekocht ihren spec. Geruch verlieren und dann nach *Terpentinöl* riechen.

Squibb (3) gab einen historischen Ueberblick über die Herstellung und Verwendung der *medicinischen Oleate* und beschrieb die Herstellung und Dosirung der *Oleate* des *Aconitins*, *Atropins*, *Morphins*, *Chinins*, *Strychnins*, *Veratrins* und des *Wismuths*, *Kupfers*, *Eisens*, *Blei's*, *Zinks* und *Quecksilbers*. Die Verwendung, sowie die physiologische Wirkung dieser Oleate wurde außerdem besprochen.

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 174. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1465. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 282.

A. Livache (1) hat in Ergänzung der Versuche von Chevreul (2) über die Einwirkung von *Metallen* auf *Oele* gefunden, dafs die Anwendung präcipitirter Metalle (Blei, Kupfer u. s. w.) die Oxydation der Oele an der Luft aufserordentlich beschleunigt.

S. Lamansky (3) untersuchte eine gröfsere Reihe von *Schmierölen* und hat das Verhältnifs der Schmierfähigkeiten derselben zu ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung festzustellen gesucht. Aufser den spec. Gewichten bestimmte Er auch die chemische Zusammensetzung der genannten Oele, wobei Er fand, dafs die *Mineralöle* ungefähr 86 Proc. Kohlenstoff und 13 Proc. Wasserstoff, die *Olivenöle* etwa 76 Proc. Kohlenstoff und 12 Proc. Wasserstoff und die *Wallrathöle* ungefähr 79 Proc. Kohlenstoff und 12 Proc. Wasserstoff enthielten.

W. L. Carpenter (4) beschrieb die *fabriks*mäfsige Umwandlung von *Oelsäure in Palmitinsäure* wie sie von St. Cyr. Radisson in Marseille durchgeführt ist. Das Verfahren gründet sich auf die von Varrentrapp (5) studirte Einwirkung von überschüssigem Aetzalkali auf Oelsäure. Die Ausführung der Reaction geschieht in gufseisernen Cylindern bei einer Temperatur von 554° bis 608° F. Sobald die letztere Temperatur erreicht ist, mufs das Erhitzen rasch unterbrochen werden, was durch Ausleeren des geschmolzenen Cylinderinhaltes in Wasser vorgenommen wird. Das sich von der Kalilauge abscheidende Palmitat wird mit Säure zersetzt und die rohe *Palmitinsäure* destillirt; sie eignet sich dann vorzüglich als *Kerzen*material. Als Basis wird Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd verwendet; bei Anwendung der letzteren Base ist ein Zusatz von *Paraffin* nothwendig, um den Schmelzpunkt der Seife herabzusetzen. Der Verlust bei diesem Verfahren beträgt nur 1 Proc. der verwendeten Oelsäure.

(1) Compt. rend. **96**, 260; **97**, 1311; Anal. 1883, 99. — (2) 1837. — (3) Dingl. pol. J. **248**, 29. — (4) Chem. Soc. Ind. J. **2**, 98; Monit. scientif. [3] **13**, 692. — (5) 1841.

E. Valenta (1) hat 29 theils pflanzliche theils thierische *Fette* nach der von J. Köttstorfer angegebenen Methode (2) untersucht und deren Dichte, Verseifungswerthe und Schmelzpunkte tabellarisch zusammengestellt.

Im *Pharmaceutical Journal and Transactions* (3) findet sich ein Bericht über die Gewinnung von *Campher* auf der japanischen Insel *Kiu Shiu*.

F. Beilstein und E. Wiegand (4) haben den *Ozokerit* der Insel *Tscheleken* im kaspischen Meere einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Es gelang Ihnen durch Behandeln des Ozokerits mit Benzol und Alkohol einen Kohlenwasserstoff, genannt *Leken*, zu isoliren, welcher den Hauptbestandtheil des ersteren bildete. Die Analysen des in glänzenden weifsen Krystallen erhaltenen *Lekens* lassen es unentschieden, ob ihm die Formel C_nH_{2n} oder C_nH_{2n+2} zukommt. Der Kohlenwasserstoff schmilzt constant bei 79°, besitzt ein spec. Gewicht 0,93917 und ist gegenüber Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chromsäuregemisch) vollkommen beständig; nur saure Chamäleonlösung oxydirt ihn vollständig zu Kohlensäure und Wasser. Im Vacuum destillirt derselbe unzersetzt über, durch Schwefelsäure (rauchende) wird er in eine schwarze krümelige Masse verwandelt, in welcher keine *Sulfosäuren* sich vorfinden. Brom wirkt auf *Leken* nur schwer und dann substituirend ein.

C. Engler (5) untersuchte das *Rohöl der Terra di Lavoro* (Italien) und fand, dafs dasselbe das spec. Gewicht 0,970 bei 21° und folgende Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel besitzt :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . . .	83,72	83,52	—	—
Wasserstoff . . .	10,71	10,88	—	—
Schwefel	—	—	1,08	1,30.

Die fernere Untersuchung ergab, dafs dieses Rohöl nicht auf Leuchtöl, sondern mit Gewinn auf *Schmieröl* und *Leuchtgas* ver-

(1) Dingl. pol. J. 249, 270. — (2) JB. f. 1879, 1075. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 14, 188. — (4) Ber. 1883, 1547. — (5) Dingl. pol. J. 250, 316.

arbeitet werden kann. Auch in diesem Rohöl findet sich *Cumol* in geringer Menge, Carbolsäure resp. kreosotartige Körper kommen jedoch gar nicht vor.

H. E. Armstrong (1) untersuchte mehrere *Terpentinöl*sorten des Handels und fand, daſs in denselben wesentlich Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ vorkommen. Er unterscheidet im Allgemeinen drei Classen dieser Kohlenwasserstoffe, die *Terpene* (Siedepunkt gegen 156°), die *Citrene* (Siedepunkt 176 bis 178°) und Kohlenwasserstoffe, deren Repräsentant das im russischen Terpentinöl vorkommende *Sylvestren* (2) ist. Französisches Terpentinöl, von *Pinus maritima* stammend, zeigt ein ziemlich constantes Drehungsvermögen (bei 200 mm L. beträgt der Werth α_D durchschnittlich — 60 bis — 61°). Amerikanisches Terpentinöl, von *Pinus Australis* und *Pinus toeda* gewonnen, zeigt ein sehr ungleiches Drehungsvermögen, ist jedoch von vorigem sonst nicht wesentlich verschieden. Das von *Pinus sylvestris* stammende russische Terpentinöl hat wegen seines unangenehmen Geruches und seiner leichten Oxydirbarkeit geringe technische Bedeutung. Zur Verfälschung der *Terpentinöle* wird gewöhnlich Petroleum und Petroleumäther verwendet. Zum Nachweise des ersteren soll das *Terpentinöl* mit Wasserdämpfen destillirt werden, wobei nicht mehr als einige Zehntel Procent der angewandten Menge an Rückstand bleiben darf. *Petroleum* giebt sich auſserdem im Rückstande durch die blaue Fluorescenz und seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure zu erkennen. Um eine Verfälschung mit *Petroleumäther* nachzuweisen wird das Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) behandelt; dabei wird der gröſste Theil polymerisirt, während nur wenig Cymol entsteht. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht etwa vorhandener Petroleumäther mit dem Cymol über; nach nochmaliger Behandlung des Destillates mit stärkerer Schwefelsäure und abermaliger Destillation erhält man ein Destillat, welches bei reinem

(1) Chem. Soc. Ind. J. 1882, 478; Chem. Centr. 1883, 206; Monit. scientif. [3] **13**, 695; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 584. — (2) Siehe auch JB. f. 1877, 376.

Terpentinöl nicht mehr als 4 bis 5 Proc. der angewendeten Menge beträgt.

C. Engler (1) hat den *Bentheimer Asphalt* einer eingehenden Prüfung auf seine Tauglickeit zur *Leuchtgas-*, *Leuchtöl-* und *Paraffin*fabrikation mittelst Schweelarbeit unterzogen. Die Zusammensetzung des Asphaltes fand Er zu : 89,46 bis 89,33 Proc. Kohlenstoff, 9,55 bis 9,88 Proc. Wasserstoff und 1,09 bis 1,14 Proc. Aschengehalt. Der bei der trockenen Destillation erhaltene *Theer* liefs sich in drei Fractionen theilen, wovon sich die bei 150 bis 310° siedende, wesentlich Fettkohlenwasserstoffe enthaltende Fraction als vorzügliches *Leuchtöl* vom spec. Gew. 0,795 und einer Lichtstärke von 9,8 deutschen Vereinskerzen erwies; die bis 150° siedende Fraction enthielt im Wesentlichen ebenfalls *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe und liefs sich in zwei weitere Fractionen (Gasolin, Petroleumäther, Ligroïn und Benzin) theilen; der Rückstand (über 310° siedend) erwies sich als *Paraffin*. Der gewonnene *Theer* enthält fast gar keine Körper phenolartiger Natur und giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure etwa 6 Proc. Brandharze ab. Bei der analogen Verarbeitung im Grofsen erhält man :

Leuchtöle	12,72
Gasöle und Maschinenschmieröle	9,78
Paraffin	1,50
Paraffinschmiere	0,65
Retortencoaks	46,09
Theercoaks	0,86
Brandharze	1,52
Verlust (Gas und Wasser)	26,88
	100,00.

Die Vergasungsversuche ergaben im Kleinen ausgeführt 50 bis 56 Proc. hellbrennbares Gas, im Grofsen ausgeführt 56,4 Proc. *Theer* und Gas, sowie 43,6 Proc. Coaks.

A. Renard (2) beschrieb die *Harzindustrie* im *Département des Landes* in Frankreich und hat (3) aus den bis 360°

(1) Dingl. pol. J. **250**, 265. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 945. — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 950.

übergehenden Destillationsproducten des Harzes (essences de résine) folgende Körper zu isoliren vermocht : 1) Kohlenwasserstoffe : *Amylwasserstoff*, *Amylen*, *Hexylwasserstoff*, *Hexylen*, *Hexahydrotoluol*, *Hepten* oder Tetrahydrotoluol, *Toluol*, *Hexahydroxylol*, *Octen* oder Tetrahydroxylol, *Xylol*, *Hexahydrocumol*, *Nonen* oder Tetrahydrocumol, *Cumol*, *Tereben*, *Hexahydrocymol*, *Cymol*, *m-Aethylpropylbenzol*, *Diocten*; 2) Aldehyde : *Isobutylaldehyd*, *Valeraldehyd*; 3) Säuren : *Isobuttersäure*, *Valeriansäure*.

M. Zingler (1) verfertigte *künstliche Guttapercha* durch Lösen von 50 kg Copal und 7,5 bis 15 kg Schwefelpulver in der doppelten Menge Terpentin oder in 55 bis 66 Litern Erdöl bei 122 bis 150°, Zusatz von ammoniakalischer Caseïnlösung (3 kg Caseïn enthaltend), abermaliges Erhitzen auf 122 bis 150°, Kochen mit einer 15- bis 25 procentigen Gerbsäurelösung, Waschen, Auskneten mit Wasser, Walzen und Trocknen der resultirenden Masse.

V. Roussel (2) beschrieb die Verwendung von *Goldschwefel* zur Vulcanisirung des *Kautschuks* (3); Er kommt zu dem Schlusse, daſs ein gut verwendbares Präparat neutral oder schwach alkalisch, trocken, unfühlbar, schön orange gefärbt sein soll und nur aus Schwefel und Antimon bestehen darf.

A. Nawratil (4) berichtete über einen *fossilen Kautschuk* aus dem Erdölbergwerk von Ropa, welchen Er nach dem Fundschachte *Helenit* nennt. Dieser Kautschuk findet sich spärlich in Lamellen im lichtgrauen Schieferthone der Kreideformation. Die Untersuchung ergab, daſs der Helenit aus einer weiſsen kautschukähnlichen Substanz getränkt mit etwas *Erdöl* besteht, welches letztere ihm durch Aetheralkohol entzogen werden kann. Die Analysen der so gereinigten Substanz ergaben, daſs dieselbe ein *Kohlenwasserstoff* mit 84,62 bis 85,30 Proc. Kohlenstoffgehalt und 15,29 bis 16,43 Proc. Wasserstoffgehalt ist. Mit Schwefel läſst sich auch dieses Naturproduct vulcanisiren, und

(1) Dingl. pol. J. **247**, 474. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 1179. — (3) W. Burke's Patent vom 29. April 1849. — (4) Dingl. pol. J. **248**, 513.

besitzt der so behandelte *Kautschuk* alle physikalischen Eigenschaften des vulcanisirten pflanzlichen *Parakautschuks*.

C. A. Burghardt (1) hat neben dem von Spiller (2) aufgefundenen sauerstoffhaltigen Körper im spröde gewordenen *Kautschuk* noch einen zweiten Körper mit wechselnden Sauerstoffmengen entdeckt, der sich vom ersten dadurch unterscheidet, dafs er in Alkalien, Benzol, Alkohol und Aether unlöslich ist. Er erwähnt ferner, dafs gewisse Oele, sowie besonders kupferhaltige Farben den Kautschuk schädigen. Vollständig *oxydirter* Kautschuk ist spröde und hart und enthält 5 bis 10 Proc. Wasser. Im *vulcanisirten* Kautschuk wirkt ferner der überschüssige Schwefel nachtheilig. — Derselbe berichtete ferner über ein von R. Rowley entdecktes Verfahren Kautschuk in einer Operation zu vulcanisiren und zu entschwefeln; danach wird mit der theoretischen Menge Schwefel versetzter Kautschuk in 12 procentigem Ammoniak oder im Ammoniakgas unter Einwirkung von Dampf vulcanisirt.

Nach R. Kayser (3) erhält man einen billigen, nicht abspringenden *Wasserlack* durch Erwärmen von 10 Thln. Borax, 30 Thln. gepulverten weifsen Schellack und 200 Thln. Wasser bis zur erfolgten Lösung auf dem Dampfbade. Die erkaltete Flüssigkeit wird filtrirt und eventuell mit etwas Glycerin versetzt; dieser Lack kann mit verschiedenen Theerfarben gefärbt werden.

Im Moniteur scientifique (4) befindet sich eine interessante Darstellung der Fabrikation von *Lacken* und lackirten Gegenständen in *Japan*. Auf dieselbe kann hier nur verwiesen werden.

Der Rohstoff des *japanesischen Lackfirnisses* ist von H. Joshida (5) untersucht worden. Dieser unter dem Namen *Urushi* bekannte Rohstoff, ist der Milchsaft von *Rhus vernici-*

(1) Chemische Industrie 1883, 172; Chem. techn. Central-Anzeiger 1883, 143; Chem. Soc. Ind. J. 2, 119. — (2) In der JB. f. 1869, 1180 angeführten Abhandlung. — (3) Dingl. pol. J. 249, 278. — (4) Monit. scientif. [3] 13, 1042; auch Chem. Centr. 1883, 254, 270. — (5) Chem. Soc. J. 43, 472.

fera. Der alkoholische Extract hinterläſst beim Verdunsten des Lösungsmittels eine *harzartige Säure* der Formel $C_{14}H_{18}O_2$, welche in Wasser nicht löslich ist, sich jedoch in den anderen üblichen Lösungsmitteln auflöst, welche sich beim Erhitzen auf 200° zersetzt und welche Salze liefert, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind. Dem Rückstand von der Extraction mit Alkohol kann mit heiſsem Wasser ein mit dem *arabischen Gummi* identische Masse entzogen werden. Als in Alkohol und Wasser unlöslich hinterbleibt ein stickstoffhaltiger Rückstand, der der *Diastase* ähnliche Eigenschaften zeigt. Bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit wandelt dieser diastaseartige Körper die oben erwähnte Säure in eine *neue Säure* der Formel $C_{14}H_{18}O_3$ um, welche alle Eigenschaften des trockenen *Lackes* zeigt. Ein so untersuchter *Milchsaft* enthielt 85,5 Proc. harzige Säure, 3,15 Proc. Gummi, 2,28 Proc. diastaseartigen Stoff und 9,42 Proc. Wasser neben flüchtigen Körpern.

R. Kiſsling (1) hat den Aetherextract aus *Kentuckytabak* untersucht und gefunden, daſs derselbe aus 50 Proc. *Harz* und neben anderen Substanzen auch aus einer wachsartigen Substanz besteht. Er theilt zahlreiche Analysen dieses *Wachses* mit und fügt bei, daſs im Aetherextract kein Fett vorhanden, so daſs der Ausdruck *Tabaksfett* für den Aetherextract ein falscher sei.

E. Durin (2) fand, daſs die im *Torf* von *Aven* vorkommenden *Fettsäuren* (3) auch in dem *Moos* enthalten sind, aus dem der Torf entsteht.

V. Meyer (4) berichtete vor einem Jahre (5), daſs reines aus Benzoësäure dargestelltes oder durch anhaltendes Schütteln mit Schwefelsäure gereinigtes *Benzol* die Indopheninreaction (6) nicht zeige. Die Ursache weshalb gewöhnliches ja auch krystallisirtes reinstes Theerbenzol des Handels diese Reaction giebt, liegt, wie Er nun fand, in der Beimengung eines schwefelhalti-

(1) Ber. 1883, 2432. — (2) Compt. rend. **96**, 652. — (3) JB. f. 1881, 1408. — (4) Ber. 1883, 1465; Dingl. pol. J. **249**, 231. — (5) JB. f. 1882, 408. — (6) JB. f. 1879, 479.

gen Körpers, *des Thiophens* C_4H_4S. Zur Gewinnung desselben wird Theerbenzol mit Schwefelsäure geschüttelt, die braune saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und die darin enthaltenen Sulfosäuren als Bleisalze gewonnen. Durch Destillation der letzteren mit Salmiak erhält man neben Benzol (30 Proc.) das Rohthiophen (70 Proc.), welches durch abermalige Ueberführung in die *Sulfosäure* resp. deren Bleisalz, Destillation desselben und Rectificiren über Chlorcalcium gereinigt werden kann. Es bildet eine farblose, bei 84° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,062. Sämmtliche bis jetzt beschriebenen Farbenreactionen des *Benzols* rühren vom Thiophengehalt desselben her. Reinstes Theerbenzol enthält etwa 0,5 Proc. Thiophen. In unreineren Benzolen ist die Prüfung auf Thiophen mittelst der Indopheninreaction erst nach einmaligem Durchschütteln mit Schwefelsäure möglich, da die in solchen Benzolen vorkommenden bedeutenderen Verunreinigungen die Reaction verdecken. Reines Thiophen zeigt selbstredend sehr stark die Indopheninreaction, in nichtactives Benzol eingetragen wird letzteres sofort activ. Das Thiophen zeigt nicht nur für sich, sondern auch in allen bis jetzt erhaltenen Derivaten die vollste Analogie mit dem *Benzol* resp. dessen Derivaten. Es wurden folgende Abkömmlinge des Thiophens zunächst erhalten und untersucht : *Dibromthiophen* $C_4H_2Br_2S$ als farbloses stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkte 210,5 bis 211° (corr.) und einem spec. Gewichte von 2,147 bei 23°; *Monobromthiophen* C_4H_3BrS als Flüssigkeit vom Siedepunkte 149 bis 151° (uncorr.) und dem spec. Gewicht 1,652 bei 23°. V. Meyer weist auf die Analogie der Formeln des Thiophens und des *Furfurans* hin und giebt dem *Thiophen* die Constitutionsformel : $\overline{CH=CH-CH=CH-S}$. Er theilt ferner ein Schreiben A. Baeyer's mit, worin Letzterer berichtet, dafs Er das *Indophenin* nochmals analysiren liefs und dabei Zahlen erhielt, welche der Formel $C_{12}H_7NOS$ entsprechen, wonach das letztere sich aus 1 Mol. Thiophen und 1 Mol. *Isatin* unter Austritt 1 Moleküls Wasser bilden würde.

Derselbe (1) hat ferner folgende Abkömmlinge des *Thio-ens,* welche volle Analogie mit den entsprechenden Derivaten s Benzols zeigen, hergestellt : *Tetrabromthiophen* C_4Br_4S, in ıgen weifsen Nadeln krystallisirend, vom Schmelzpunkte 112° d dem Siedepunkte 326° (corr.); *Thiophensulfosäure* C_4H_3S–$)_3H$ als zerfliefsliche krystallinische Masse; *Thiophensulfochlorid* H_3S–SO_2Cl, nach üblicher Methode aus der Sulfosäure herge-llt, als schweres gelbes Oel; *Thiophensulfamid* C_4H_3S–$)_2NH_2$, aus dem Chlorid mittelst kohlens. Ammoniaks gewon-n, als feine weifse Krystalle vom Schmelzpunkte 141°; *Thio-ennitril* C_4H_3SCN, nach der Methode von Merz (2) erhalten, ein nach bitteren Mandeln riechendes, bei 190° siedendes l, welches mit alkoholischem Kali gekocht die *Thiophensäure* H_3SCO_2H liefert; diese letztere krystallisirt, sublimirt u. s. w. nz analog der *Benzoësäure,* besitzt den Schmelzpunkt 118° d den Siedepunkt 258° (corr.); das *Calciumsalz* entspricht Formel $[(C_4H_3SCO_2)_2Ca]_4 . 11 H_2O$, das *Silbersalz* der Formel H_3SCO_2Ag.

Demselben gelang es auch (3), durch Einleiten von *thylen* oder *Acetylen* in siedendem Schwefel ein Oel zu er-lten, welches alle Eigenschaften und Reactionen des aus Theer-nzol abgeschiedenen *Thiophens* zeigt. V. Meyer fand fer-: (4), dafs selbst das reinste *Theertoluol* die Laubenheimer-ie *Reaction* (5) zeige, dafs aber vollkommen reines *Toluol* B. mit Schwefelsäure gereinigtes) diese Reaction nicht giebt. weist darauf hin, dafs, da sämmtliche selbst reine Theerto-lsorten einen geringen Schwefelgehalt zeigen, wahrscheinlich demselben ein dem *Thiophen* analoger Körper vorhanden sei, lcher die erwähnte Reaction bedingt.

E. D. Kendall (6) hat einen *Apparat* construirt, in wel-m *Nitrobenzol* oder *Nitrotoluol* durch den *galvanischen Strom,*

(1) Ber. 1883, 2172 — (2) JB. f. 1868, 641. — (3) Ber. 1883, 2176. — Ber. 1883, 1624. — (5) JB. f. 1875 502. — (6) Monit. scientif. [3] **13**, (Patent).

unter Mithülfe von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser *reducirt* werden.

Nach M. Arnu (1) gewinnt man in vortheilhafter Weise *Anilin* aus *Mono-* und *Dinitrobenzol*, indem man dieselben in einem mit Rührwerk versehenem Apparate mit Schwefelkohlenstoff (1 Thl.) und Ammoniak (2 Thln.) bei 50° behandelt und die entweichenden Gase ebenfalls in Mono- oder Dinitrobenzol leitet; oder man erhitzt Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak allein auf 50° und leitet die Gase in die genannten Nitrokörper bis zur vollständigen Reduction der letzteren ein. Das entstandene Anilin kann abgehoben und die restirende Flüssigkeit auf *Rhodanammonium* verarbeitet werden.

L. Lewy (2) wendet zur Abscheidung von *o-Toluidin* aus den Gemengen desselben mit *p-Toluidin* oder Paratoluidin und *Anilin* ein Verfahren an, welches darauf basirt, dafs die salzs. Salze des Anilins und Paratoluidins sich mit secundärem Natriumphosphat unter Bildung der secundären Salze der Phosphorsäure [z. B. $(C_6H_5NH_2)_2HPO_4$] umsetzen, während salzs. Orthotoluidin mit diesem Salze freies Orthotoluidin und saures Orthotoluidinphosphat nach folgenden Gleichungen bildet: $C_7H_7NH_2 . HCl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaH_2PO_4 + C_7H_7NH_2$ und $C_7H_7NH_2 . HCl + NaH_2PO_4 = NaCl + (C_7H_7NH_2) . H_3PO_4$. Die Lösungen der Salze werden gemischt, der entstandene Krystallbrei gelöst, das oben schwimmende Orthotoluidin abgehoben, und aus der nach dem Ausscheiden der secundären Phosphate restirenden Lösung des *sauren o-Toluidinphosphates* durch Natronlauge abermals Orthotoluidin gewonnen. Es gelingt derart, reines Orthotoluidin und reines Paratoluidin sowie *Safraninöl* und *„Anilin für Roth“* zu gewinnen. Ebenso verhalten sich die arsens. Salze.

H. Kochler (3) erzeugte *Nitrosophenole* durch Einwirkung der Lösungen der Nitrite des Magnesiums, Zinks, Aluminiums, Eisens, Chroms, Mangans, Zinns, Kupfers oder Blei's auf die

(1) Ber. 1883, 418 (Ausz.). — (2) Ber. 1883, 980 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 928 (Patent).

enole selbst. Die am besten durch Vermischen der Salze iger Metalle mit Natriumnitrit in Lösung gewonnenen Nitrite rden mit Phenolen bis zur vollständigen Bildung von *Nitroso-enol-Metallen* erwärmt und durch Ansäuren die Nitrosophele selbst gewonnen. So wird Nitrosophenol am besten mittelst ıpfernitrit, Nitrosonaphtol günstig mittelst Zinknitrit gennen.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

E. Gottlieb (1) hat sich in einer ausführlichen Unterchung mit der elementaren Zusammensetzung einiger Holzrten, verbunden mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verennungsfähigkeit, befafst. Er bestimmte im Holze der *Eiche* *uercus pedunculata)*, *Esche (Fraxinus excelsior)*, *Hagebuche* *arpinus betulus)*, *Buche (Fagus silvatica)*, *Birke (Betula alba)*, *ınne (Pinus silvestris)* und der *Rothfichte (Pinus abies)* die uchtigkeit (bei 110 bis 115°), die Aschenbestandtheile, den ohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff für die bei 115° getrockte Substanz. Als Mittelzahlen für die elementare Zusammentzung der erwähnten Hölzer wurden gefunden :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche
Eiche	50,16	6,02	43,45	0,37
Esche	49,18	6,27	43,98	0,57
Hagebuche . .	48,99	6,20	44,31	0,50
Buche	49,06	6,11	44,26	0,57
Birke	48,88	6,06	44,77	0,29
Tanne	50,36	5,92	43,44	0,28
Fichte	50,31	6,20	43,12	0,37.

ie Zusammensetzung der Hölzer variirt etwas, je nachdem e Probe an der Wurzel oder am Gipfel des Baumes genomen wurde. Ebenso hat Kalkboden einen Einflufs auf die Zu-

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 385.

sammensetzung des Buchenholzes. Die calorimetrischen Versuche sind in einem besonders construirten Calorimeter (ähnlich dem von Scheurer-Kestner (1)) ausgeführt, die Berechnung wurde nach den Zahlen von Favre und Silbermann vorgenommen. So ergaben sich folgende Verbrennungswärmen der Trockenstoffe :

Eichenholz	Esche	Hagebuche	Buche (130 jährig)	Buche (60 jährig)
4620 cal	4711 cal	4728 cal	4785 cal	4766 cal

Buche (100 jährig)	Birke	Tanne	Fichte
4770 cal	4771 cal	5035 cal	5085 cal.

Derselbe glaubt durch diese Arbeit dargethan zu haben, daſs sich bei der Verbrennung des Holzes eine gröſsere Menge Wärme, als die nach der Elementaranalyse, der Formel Dulong's zufolge berechnete *Verbrennungswärme*, entwickelt, und daſs ähnliche Verhältnisse, wie bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, sich für diejenigen Stoffe geltend machen, welche die Hauptmasse des Holzes bilden. Er hat ferner die Verbrennungswärme der *Cellulose* zu 4155 cal und jene der *Baumwollenkohle* zu 8033 cal gefunden.

C. F. Mabery (2) hat die Producte der trockenen Destillation des *Holzes* bei niederen Temperaturen untersucht. Er fand im erhaltenen Holzgeiste als flüchtigere Bestandtheile *Acetaldehyd*, *Methylformiat*, *Methylacetat*, *Methylalkohol*, *Aceton*, *Allylalkohol*; in den höher siedenden Antheilen waren *Furfurol*, *Pyroxanthin*, *Methyläthylketon* und *Allylverbindungen* nachzuweisen. Methylformiat fehlte in einem Holzgeiste, gewonnen durch Destillation des Holzes bei höherer Temperatur; dagegen fand sich in demselben *Dimethylacetat*.

Ein Bericht in Dingler's Journal (3) über Neuerungen in der Herstellung von *Holzstoff* auf mechanischem Wege enthält nur technisch Wichtiges.

Aus einer längeren Abhandlung in Dingler's Journal (4) über die Herstellung von *Zellstoff* ist hier nur Folgendes zu er-

(1) JB. f. 1868, 968. — (2) Am. Chem. J. 5, 256. — (3) Dingl. pol. J. 247, 407. — (4) Dingl. pol. J. 249, 28, 124.

Das nach dem Mitscherlich'schen Verfahren (1)
llte *Papier* soll sich durch seine Dauerhaftigkeit aus-
; nach Angabe von Th. Knösel ist der *Sulfitstoff* zu-
Grofsen in Bergvik hergestellt worden, und wird nach
richt eines Fabrikanten dortselbst, sowie in Mölndal in
n, *Magnesiumsulfit*lösung zum Kochen verwendet, welche
inwirkung von Schwefligsäuregas auf Magnesit und Was-
estellt wird; nach C. D. Ekmann werden die Stauden
anzen in Bündeln zusammengebunden mittelst gelochter
ten beim Kochen unter der Flüssigkeitsoberfläche gehal-
wird als Flüssigkeit eine Lösung von *Magnesiumdisulfit*
triumdisulfit verwendet; man erhält je nach den ange-
Verhältnissen und dem herrschenden Druck verschie-
irbte und gereinigte Stoffe; bei Anwendung von 1,4 Proc.
a, 4 Proc. schwefliger Säure und 6 atm. Druck wäh-
Stunden erhält man aus rohem *Flachs* nahezu reine
Cellulose; G. Archbold erzeugt auf und in dem Holze
serstoffe das *schwefligs. Calcium* durch Behandeln der-
it 1 procentiger Kalkmilch und Einleiten von schwefliger
R. Pictet läfst auf zerkleinertes mit Wasser über-
tes Holz Schwefligsäureanhydrid (flüssiges) und zwar
r Wasser 120 g, unter Steigerung der Temperatur bis 85°
lossenen Gefäfsen einwirken, wodurch Er sehr gereinig-
ch noch gefärbten *Zellstoff* erhält; E. Bourdilliat giebt
s ein ganz ähnliches Verfahren zur Herstellung von
' an; Ph. Dessauer glaubt, dafs die *Sulfitstoffe* die
ellulose für feinere Papiere nie verdrängen wird; C. F.
(2) giebt ein Bild der Entwickelung der Sulfitstoffher-
; zur Prüfung auf *Lignose* im Sulfitstoffe genügt die
e Methode unter Anwendung von Anilinsulfat nicht,
die Stoffe müssen zunächst mit Chlor behandelt werden,
dieselben mit Natriumsulfit eine *Magentafarbe* zeigen;
ntitativen Prüfung auf Lignose in Sulfitstoffen genügt
hode vermittelst kochender Kalilauge; Th. H. Cobley

B. f. 1876, 1172; f. 1879, 1150. — (2) Chem. News **47**, 111.

gab einen *Apparat* zur Behandlung von Faserstoffen für Zwecke der *Papier*fabrikation an und empfahl der zu verwendenden caustischen Lauge Chlornatrium, Chlorcalcium, schwefels. Kalium, Natrium oder Magensium zuzusetzen, ferner nach dem Kochen die gewaschenen Fasern mit gesättigten angesäuerten Lösungen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu behandeln; zur Wiedergewinnung des *Natrons* aus den bei der Herstellung von Zellstoffen verwendeten Laugen empfahl F. Störmer einen *Apparat*.

A. Wagner (1) studirte die chemischen Veränderungen, welche das *Holz* in Folge des sogenannten *Hausschwammes* resp. der *Weifs-* und *Rothfäule* erleidet. Das durch Hausschwamm veränderte Holz war röthlich gefärbt, nach allen Richtungen zerrissen, sehr leicht zu Staub zerreibbar und zeigte reichliche Myceliumstränge; an heifses Wasser gab dasselbe ziemlich viel Substanz mit saurer Reaction ab, in Kalilauge war es beinahe vollkommen mit tiefbrauner Farbe löslich; die Analyse ergab:

Wassergehalt	Kohlenstoff	Wasserstoff	
17,12 Proc.	51,16 Proc.	4,70 Proc.	für bei 100°
	Sauerstoff + Stickstoff	Asche	getrocknete Substanz.
	41,24 Proc.	2,90 Proc.	

In der Asche war 1,54 Proc. Schwefelsäure vorhanden; Nitrate waren im Holze vollständig abwesend. Die chemischen Veränderungen stehen aber in keinem Verhältnisse zu den sehr erheblichen physikalischen Veränderungen. *Weifsfaules Holz* zeigte eine gelblich-weifse Farbe, langfaserige Structur und war wenig zerreiblich; die Lösung in Kalilauge erschien hell röthlichbraun; Nitrate waren abwesend; die Analyse ergab:

Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff	
11,71 Proc.	50,89 Proc.	6,37 Proc.	für bei 100°
	Sauerstoff + Stickstoff	Asche	getrocknete Substanz.
	40,74 Proc.	2,00 Proc.	

Die Asche enthielt 3,35 Proc. Schwefelsäure. Beim *rothfaulen Holz* fehlte zum Unterschiede von dem durch Holzschwamm

(1) Dingl. pol. J. **249**, 342.

veränderten die mit freiem Auge wahrnehmbare Pilzwucherung, und war das erstere schwerer zerreibbar; kochende Kalilauge nahm damit eine tiefrothe Farbe an; Nitrate waren abwesend; die Analyse ergab :

Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff	
9,9 Proc.	50,04 Proc.	6,48 Proc.	für bei 100° getrocknete Substanz.
	Sauerstoff + Stickstoff	Asche	
	39,77 Proc.	3,71 Proc.	

Die Asche besafs einen Gehalt von 6,41 Proc. Schwefelsäure.

C. G. Memminger (1) untersuchte *Tabaksstengel*.

C. F. Cross uud E. J. Bevan (2) haben *Cellulose* der Einwirkung von kochender 60 procentiger Salpetersäure ausgesetzt und gefunden, dafs in der ersten Zeit der Einwirkung unter Zerstörung der Structur der Faser die Girard'sche *Hydrocellulose* (3) gebildet wird; hierauf entsteht neben Oxalsäure eine *Oxycellulose* $C_{18}H_{26}O_{16}$, welche sich in verdünnten Alkalien auflöst und in einer der *Pectinsäure* ähnlichen Form, durch Säuren, Alkohol, Salzlösungen oder concentrirte Lösungen von Alkalien, mit sehr geringem Aschengehalt gefällt wird.

H. Fischer (4) gab einen Bericht über Neuerungen in der *Gespinnstfabrikation*, der nur die Beschreibung von Maschinen und Apparaten umfafst.

F. H. Storer (5) hat einen längeren Aufsatz geschrieben über die Conservirung von *Netzen* und *Segeln*, wie dieselbe in Nordamerika und Irland üblich ist. Es kommen danach hauptsächlich gerbstoffhaltige Mittel (Catechu) zur Verwendung.

Chaudet (6) vereinfachte die *Papierfabrikation* in der Art, dafs Er statt wie gewöhnlich die Papiermasse unter Druck zu kochen, dieselbe in einem besonders hierzu construirten Apparat 6 Stunden hindurch mit einer sehr schwachen Sodalauge ohne Druck kochte und hierauf bis zur vollständigen Trockene verdampfte.

(1) Chem. News **48**, 110. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 22; Dingl. pol. J. **250**, 280 (Ausz.). — (3) JB. f. 1875, 786. — (4) Dingl. pol. J. **249**, 202, 250. — (5) Am. Chem. J. **5**, 440. — (6) Monit. scientif. [3] **13**, 1006.

Feichtinger (1) hat zur Unterstützung Seiner Behauptung (2), die Ursache der sauren Reaction von mit *Harzleimung* versehenen *Papieren* rühre von freier Schwefelsäure her, gegenüber einem gemachten Einwande (3), die Löslichkeit der *schwefels. Thonerde* in Alkohol und reinem Aether geprüft. In ersterem Lösungsmittel ist die schwefels. Thonerde etwas löslich, in letzterem dagegen nicht. Ein Aetherextract der entsprechenden Papiersorten ergab nach dem Schütteln mit Wasser im wässerigen Auszug die Anwesenheit von Schwefelsäure. Auch die von Giseke (4) a[illegible]e Reaction mit *Blauholzabkochung* kann zur [illegible] ie Säure benutzt werden.

Haerlein (5) zw[illegible] ler Richtigkeit der Schlufsfolgerungen vor[illegible] hei [illegible] ; und wies darauf hin, dafs die gegenwä[illegible] ler Leimung des Papiers durch Zusetzen einer verdü[illegible] schen Harzlösung (Harzseife) zur Papiermasse u[illegible] ki[illegible] selben durch eine Lösung von neutraler schwefel[illegible] Thor[illegible] Vorhandensein freier Schwefelsäure ausschliefse.

G. Meyer (6) beschrieb die Herstellung von unverbrennlichem *Papier* (7), unverbrennlichen *Tinten* und *Farben*. Danach wird *Asbest* in derselben Weise, mittelst derselben Apparate, wie bei der gewöhnlichen Papierfabrikation, zu Papier oder Carton verarbeitet. Die Faser ist zu bleichen durch Behandlung mit Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorcalcium und Salzsäure. Der Asbestmasse wird vor der Fabrikation des Papiers 8 bis 10 Proc. Talk oder Glimmer zugemengt; auch kann ein kleiner Procentsatz vegetabilischer Faser zugesetzt werden. Bei Cartons können auch Zusätze von verschieden gefärbten Thonen verwendet werden. Das Papier wird zuerst mit Leim oder Gelatine geleimt und später mit Wasserglaslösung behandelt. Zur Herstellung von *Tinten* und *Farben* werden 30 Thle. Erdfarben mit 10 Thln.

(1) Dingl. pol. J. **247**, 218. — (2) JB. f. 1882, 1470. — (3) JB. f. 1882, 1471. — (4) JB. f. 1867, 910. — (5) Dingl. pol. J. **247**, 382. — (6) Monit. scientif. [3] **13**, 492, 868; Chem. News **48**, 164. — (7) Vgl. JB. f. 1882, 1469.

Handelsglycerin, 40 Thln. Wasserglaslösung von 35° und 20 Thln. Wasser gemischt. Druckfarben werden mittelst Wasserglas und gekochtem Oele verfertigt. Die mit diesem Papiere und den erwähnten Farben hergestellten Drucksorten, Gemälde u. s. w. sind vollkommen unveränderlich durch Hitze und sind ziemlich dauerhaft.

G. Wolf (1) stellte *Pyroxylin* folgendermafsen dar: 20 Thle. ungetrockneten, krystallisirten Kaliumnitrats werden im Porcellanmörser verrieben und mit 36 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht gemischt; nach dem Erkalten bringt man 1 Thl. reiner, hygroskopischer Watte mit dem Pistill so unter die Mischung, dafs sofort vollständig gleichmäfsige Durchtränkung stattfindet. Nach zehn Minuten trägt man die Watte in einen seitlich durchlöcherten Trichter ein, den man in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs taucht. Dieses Eintauchen wiederholt man mit frischem Wasser so oft, als das Ablaufende noch saure Reaction zeigt, worauf mit siedendem Wasser ausgewaschen wird. Endlich drückt man die Feuchtigkeit, zuletzt zwischen Fliefspapier, ab, zerzupft und trocknet dann bei gelinder Wärme. 1 Thl. dieses Productes löst sich in 60 Thln. Aetheralkohol vollkommen auf.

Kostanezki (2) hat nach sämmtlichen verschiedenen Methoden der Bereitung von *Pyroxylin*, insbesondere nach der von H. Katschinsky (3) angegebenen, schlechte Resultate erhalten. Er bereitet das Pyroxylin nunmehr nach folgendem Verfahren. 750 g ungereinigte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,49 und 515 g gereinigte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 werden gemischt, in das erkaltete Gemenge 30 g befeuchteter hygroskopischer Watte eingetragen und dieselbe darin 1 Stunde und 35 Minuten bei einer Temperatur von 14° R. verwahrt.

J. Bienert (4) stellte sogenanntes *Colloxylin* durch Eintauchen von 45 (höchstens 53) Gramm reinster hygroskopischer

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 4. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 65. — (3) JB. f. 1882, 1473. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 4.

Watte in eine auf 20 bis 25° abgekühlte Mischung von je 180 ccm englischer Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,84) und reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,41 bis 1,42) her. Darin verbleibt nun die Watte 5, ja selbst 8 Tage lang unter täglich einmaligen Umrührem bei 15 bis 20°. Anwendung warmer Säuren beschleunigt den Procefs. Rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 giebt schon Pyroxylin. — E. Johanson (1) hat solches Bienert'sches Colloxylin untersucht und es als ein vollkommen befriedigendes Präparat befunden.

In Dingler's Journal (2) findet sich eine Zusammenstellung der Neuerungen in der Herstellung von *Leder*, von welchen hier nur folgende erwähnt werden sollen. — R. A. Wirbel führt *zucker-*, *stärke-* oder *dextrin*haltige Materialien unter Zusatz von kohlens. Calcium in Milchsäure und Buttersäuregährung über und setzt das erhaltene Calciumsalz der *Buttersäure* in ein *Alkalisalz* um; dieses wird gemengt mit phosphorsauren Alkalien als Ersatz für *Hundemist* (3) zum Entkalken und Beizen verwendet. — Stark stellt *Transparentleder* durch wiederholtes Bestreichen der gereinigten Blöfse mit einer Mischung von 100 Thln. Glycerin, 0,2 Thln. Salcylsäure, 0,2 Thln. Pikrinsäure und 2,5 Thln. Borax, Trocknen, Tränken mit Kaliumdichromatlösung im Dunkeln, abermaligem Trocknen und Bestreichen mit Schellackfirnifs her. — J. Th. Monneins fügt den Gerbmaterialien bei Seinem *Schnellgerb*verfahren *Weinsäure* oder Weinstein zu. — W. Eitner hält diesen Zusatz bei deutschen Gerbereien für fehlerhaft. — H. S. Chase stellt *künstliches Leder* durch Auflösen von *Guttapercha* in Naphta, Einkneten von Metallfarben und Aufstreichen der Masse auf Webstoff oder Papier her. — Zu gleichem Zwecke erzeugt M. S. Hurwitz von gefärbten Pflanzen- oder Thierstoffen filzartige Tafeln, welche mit einer zur Syrupdicke eingedampften, filtrirten Mischung von 18 kg Leinsaat, 6 kg Ochsenblut, 5 kg Glycerin und 100 kg Flufswasser ge-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 65. — (2) Dingl. pol. J. **247**, 451. — (3) JB. f. 1875, 1116.

tränkt werden, hierauf getrocknet und geprefst, sodann mit einem Gemisch aus gekochtem Leinöl und Sepiaknochen und endlich mit erwärmtem Terpentinöl bestrichen werden. — Nach E. Pollak werden behufs Herstellung von *Kunstleder* ungefettete Lederabfälle in einem dünnen mit etwas Gummi arabicum und etwa 1 Proc. Alaun versetzten Stärkekleister geweicht, dann mit dickem Kleister bestrichen, übereinander gelegt und zu Platten geklopft; die Platten müssen danach in einer Lösung von Natronseife durchfeuchtet, geprefst und getrocknet werden; gefettete Abfälle sind erst mit Wasserglas und Zinksulfatlösung zu behandeln. — P. Bernard legt *Kalbfelle*, um dieselben als Ersatzmittel für *Seehunds-* und *Astrachanfelle* benutzen zu können, 2 Tage lang in ein 60° warmes Bad aus 100 Litern Wasser, 6 kg Salz, 6 kg Alaun und 1 kg roher Schwefelsäure, dann 4 Stunden in ein Bad aus 100 Litern Wasser, 2 kg gelöschten Kalk, 2 kg Salz, 2 kg Alaun und 2 kg Schwefelsäure, schliefslich in ein Färbebad aus 100 Litern Wasser, 3 kg Campecheholzextract, 6 kg Gelbholzextract, 6 kg Eisenvitriol, 7 kg Grünspan, 6 kg Vitriol, 2 kg Eisenlösung und 2 kg Arsenik (?).

P. Thomas (1) hat Sich folgendes modificirte *Bleichverfahren* mittelst Kaliumpermanganat patentiren lassen. Der gut durchfeuchtete oder 12 Stunden mit schwacher Sodalösung (3,5 kg per 100 kg Waare) gekochte Gegenstand wird abgekühlt, 15 bis 30 Minuten in einem concentrirten warmen Bade von Kaliumpermanganat hingelegt, dann abermals gekühlt und in ein Bad, enthaltend *Borax* und *schweflige Säure*, 15 bis 30 Minuten hindurch eingelegt. Zur Bereitung des Boraxbades werden 1000 g Borax in 100 Litern vorher mit schwefliger Säure gesättigten Wassers aufgelöst. Die aufserordentliche bleichende Wirkung tritt nur bei gleichzeitiger Anwendung von Borax und schwefliger Säure ein. Nach dem Auswaschen und Trocknen erscheinen die Faserstoffe vollkommen weifs.

E. und R. Jacobsen (2) verwenden zum *Bleichen* der

(1) Chem. Centr. 1883, 95 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **247**, 516.

*Textil*stoffe statt des leicht zersetzlichen Wasserstoffhyperoxyds Gemenge von *Baryumsuperoxyd* mit Metallsalzen, z. B. Alkalisilicate, Chlorammonium, bors. oder fetts. Alkalien. Besonders günstig wirkt ein Gemenge von 1 Thl. trockenem Natronwasserglas, 1 Thl. Baryumsuperoxyd und 100 Thln. Wasser. Statt Baryumsuperoxyd können auch die *Superoxyde* des *Calciums* und *Strontiums* resp. die *Superoxydhydrate* verwendet werden.

Ein Bericht in Dingler's Journal (1) über Verfahren zum *Bleichen* und *Färben* der *Baumwolle* vor dem Verspinnen in Bandform enthält nur die Beschreibung neuer Apparate und Maschinen.

G. Witz (2) hat die Resultate Seiner ausführlichen Untersuchung über gewisse Veränderungen der *Baumwolle* beim *Bleichen* publicirt. Er beobachtete bei einem Fabrikationsschaden eine Unzahl von kleinen Löchern im gebleichten Gewebe und fand, da mechanische Ursachen absolut ausgeschlossen waren, dafs der Chlorkalk diesen schädlichen Einflufs ausübe. Durch Färben mit Anilinviolett überzeugte Er sich, dafs durch die oxydirende Wirkung des Chlorkalkes die *Cellulose* in einen Körper übergegangen war, der die Fähigkeit besitzt, Anilinfarbstoffe ohne Anwendung von Beizen zu fixiren. Er empfiehlt daher vor Allem höchstens 0,5° Bé. starke *Chlorkalk*bäder zum Bleichen zu verwenden und lieber die Operationen des Kochens mit Soda und des Waschens öfter zu wiederholen. — Derselbe hat ferner die Veränderungen, welche saure Oxydationsmittel in Cellulose hervorbringen, näher studirt und sich zum Erkennen des Einflusses stets einer 1/2 procentigen *Methylenblau*lösung bedient. Wird ein Streifen Baumwollgewebe zur Hälfte in einer 4° Bé. starke Chlorkalklösung getaucht (während es zur Hälfte jedoch frei heraushängt, so dafs sich dieser Theil nur mit Chlorkalklösung ansaugt), nach 1 Stunde gewaschen, mit Alkalidisulfit und Säuren behandelt und dann mit Methylenblau ausgefärbt, so erscheint der herausgehangene Theil intensiv, der eingetauchte

(1) Dingl. pol. J. 249, 303. — (2) Bull. d. Rouen 1882, 416; 1883, 169; Dingl. pol. J. 250, 271 (Ausz.).

schwach blau gefärbt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure, welche die unterchlorige Säure in Freiheit setzt, die den Sauerstoff an die Cellulose unter Bildung von Salzsäure und *Oxycellulose* abgiebt. Hell indigblau gefärbtes Zeug in 1° starke Chlorkalklösung 1 Minute hindurch getaucht, wird nicht verändert; es tritt jedoch sofort Entfärbung ein, wenn man einen Kohlensäurestrom in die Lösung treibt (geeignet als Vorlesungsversuch). Die geringste Spur Kohlensäure macht den Chlorkalk demnach unendlich wirksamer. — Indem Witz zeigt, dafs mittelst *Ozon* in der *Cellulose* dieselben Veränderungen hervorgerufen werden, wie mittelst Chlorkalk, beweist Er, dafs letzterer nicht *chlorirend* wirkt, wodurch ein Widerspruch mit früher aufgestellten Ansichten (1) statthat. Die oxydirte Cellulose hat die Fähigkeit, nicht nur basische Farbstoffe (welche unlösliche Tannate bilden) anzuziehen, sondern auch eine solche, Metalloxyde wie die Oxyde des Eisens, Aluminiums, Zinns, Kupfers, Blei's, Quecksilbers und *Vanadins* auf sich zu fixiren, was durch Ausfärben in Farbstoffen wie *Alizarin*, oder der Erzeugung von *Anilinschwarz* ohne Metallbeimischung, ersichtlich gemacht werden kann. Aehnlich wie Chlorkalk oder Ozon wirken *Wasserstoffsuperoxyd*, *chromsaure Salze*, *Chlorsäure* u. s. w. Alkalische Oxydationsmittel sind ohne Einflufs. — Witz behauptet, dafs seine *Oxycellulose* verschieden sei von der von Cross und Bevan (siehe S. 1777) erhaltenen, da sich dieselbe in Alkalien nicht löse, auch durch diese Behandlung ihre Farbstoff anziehende Kraft nicht einbüfse. In ähnlicher Weise erhalten aber auch bastartige und holzige *Fasern*, *Wolle*, *Seide* u. dgl., ferner Haare, Horn, Schuppen, Haut, Federn, Schwämme, Knochen und unlösliche Proteïnstoffe im Allgemeinen durch saure Oxydationsmittel die erhöhte Befähigung Farbstoffe anzuziehen (2).

M. Moyret (3) besprach das *Bleichen* der *thierischen*

(1) JB. f. 1881, 1256. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1777. — (3) Chem. Centr. 1883, 30 (Ausz.).

Fasern mittelst gasförmiger schwefliger Säure, Disulfiten und schwefliger Säure in Lösung (1) und sprach die Ansicht aus, dafs die schweflige Säure nur im status nascendi bleichend wirke.

Nach Delattre (2) werden die Waschwässer der *Wolle* vorzüglich zur *Pottasche*gewinnung, *Fettsäure*gewinnung und Gewinnung eines als *Dünger* verwendeten Sandes benutzt.

E. J. Mills und Jokichi Takamine (3) haben Untersuchungen ausgeführt über die Absorption von *Säuren* und *Alkalien* aus verdünnten [illegible] durch *Seide, Schafwolle und Baumwolle.* Es wurden a[illegible]let : Salzsäure, Schwefelsäure und Aetznatron und zwa[illegible] den Säuren bei einigen Versuchen getrennt, bei[illegible]estimmten Verhältnissen mit einander gemengt. [illegible]tsächlich eine Absorption der genannten Reagenti[illegible] d[illegible]'asern statt, dieselbe vollzieht sich anfangs rasch und [illegible]er bedeutend langsamer vor sich. Unter gleiche[illegible] d[illegible]n nimmt Seide von den Reagentien ungefähr [illegible] mal [illegible]uf als Baumwolle, Schafwolle nimmt mehr auf als [illegible]e. [illegible]erdünnten Lösungen von Aetznatron einerseits und Salzsäure andererseits, welche diese Reagentien im Verhältnisse von NaOH : ClH enthalten, werden die letzteren im Verhältnisse von 2 HCl : 3 NaOH durch Schafwolle und im Verhältnifs von 3 HCl : 10 NaOH durch Seide sowohl als durch Baumwolle absorbirt.

L. Liechti und W. Suida (4) haben in Rücksicht auf das Verhalten von *Beizen* eine Reihe von Thonerde- und Eisenoxydsalzen auf ihre *Dissociation* in wässriger Lösung beim Erwärmen und Verdünnen geprüft, sowie das Verhalten dieser als Beizen verwendeten Salzlösungen gegenüber der Textilfaser bei den in der Praxis üblichen Operationen studirt. Es wurden derart normales *Aluminiumsulfat* und *basische Aluminiumsulfate, Aluminiumsulfatacetate, Aluminiumacetate, Aluminiumrhodanate, Aluminiumchloride, Aluminiumnitrate, Ferrisulfate, Ferri-*

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1474. — (2) Compt. rend. 96, 1480. — (3) Chem. Soc. J. 43, 142. — (4) Techn. Gew. Mus. Mitth. 1, 3.

loride und *Ferriacetate* untersucht. Die basischen Salze wur-
ən aus den normalen, theils durch Abstumpfung mit Natrium-
ırbonat oder Natriumdicarbonat, theils durch Eintragen des
ıtsprechenden Hydroxyds hergestellt. Die Dissociation dieser
alzlösungen wird beeinflufst durch die An- oder Abwesenheit von
ıderen Salzen; Aluminiumsulfatacetate dissociiren beim Ver-
ünnen nicht; normales Aluminiumrhodanat, Aluminiumchloride
nd -nitrate dissociiren weder beim Kochen, noch beim Ver-
ünnen; die Eisenoxydsalze verhalten sich ähnlich den Alu-
iniumsalzen. Im Allgemeinen wird der *Dissociationspunkt* beim
rwärmen und beim Verdünnen mit zunehmender Basicität des
elösten Salzes erniedrigt. Die Aluminiumacetate sowie auch
um Theil die Ferriacetate zeigen das merkwürdige Verhalten,
afs sie in verdünnterer Lösung bei höherer Temperatur disso-
iren, als in concentrirter Flüssigkeit. — Dieselben fanden
rner, dafs 2 Mol. *Aluminiumsulfat* 1 Mol. *Aluminiumphosphat*
ı Lösung erhalten können.

Lüssy (1) schlägt *Antimonsulfid* auf der Gewebsfaser
ieder, indem Er dieselbe zuerst mit einer Lösung des Schlippe-
chen Salzes imprägnirt und hierauf eine Passage in einer Säure
olgen läfst. Er benutzt das so niedergeschlagene Sulfid als *Beize*
ür viele künstliche *Farbstoffe* in ähnlicher Weise, wie es Ba-
anche schon früher (2) für *Schwefelzink* und *Schwefelzinn* an-
egeben hat.

Um die *Schwefelmetalle* allgemein als *Beizen* auch bei Dampf-
ırben verwenden zu können empfahl H. Schmid (3), die-
enigen Metallsalze (des Cadmiums, Kupfers, Blei's u. s. w.), deren
ulfide durch Einwirkung von Natriumhyposulfit gefällt wer-
en, mit diesem Salze und den Farbstoffen gemischt, ver-
ickt aufzudrucken. Beim nachfolgenden Dämpfen bildet sich
as Sulfid und fixirt den Farbstoff. Die erhaltenen Farbentöne
ntsprechen denjenigen der Sulfide und der verwendeten
'arbstoffe.

(1) Dingl. pol. J. **250**, 183. — (2) 1879, Dingl. pol. J. **233**, 351.
— (3) Dingl. pol. J. **250**, 184.

Schaeffer (1) benutzte die stark reducirenden Eigenschaften des salzs. *Hydroxylamins*, um *Bister* damit zu ätzen.

C. Köchlin (2) benutzte ammoniakalische Lösungen von Kupferacetat und Natriumphosphat, Natriumphosphit, Natriumhypophosphit oder Natriumarsenit zum Auftragen derselben auf die *Gewebsfaser*, um durch nachfolgendes Lüften die letztere *grün* zu färben.

F. Schatz (3) hat einen interessanten, jedoch rein speculativen Aufsatz über das *Oelen* und die damit zusammenhängenden Operationen in der *Türkischrothfärberei* geschrieben.

C. Köchlin (4) erinnerte in einer Besprechung der Fabrikation von *Alttürkischroth* an die schon von Saussure beobachtete Aufnahme von Sauerstoff durch das Oel bei Zutritt des Lichtes, welcher Vorgang, einmal eingeleitet, auch im Dunkeln fortgeführt wird. Dasselbe erreicht man, wie bekannt, wenn man die geölte Waare einer höheren Temperatur aussetzt.

A. de Montlaur (5) brachte einige Recepte zum Färben von *Wolle* mit *Coeruleïn* (6).

Aus einem Bericht über Neuerungen in der *Färberei* und im *Zeugdruck* in Dingler's Journal (7) ist folgendes hervorzuheben. A. Scheurer berichtete über eine Methode der *Fixation von Farbstoffen* mittelst *Chromoxyd*, erhalten durch Reduction von Dichromaten mit Natriumhyposulfit oder Sulfit; danach geben mit Stärkekleister verdickt beim Dämpfen : Dichromat und Natriumsulfit im Verhältnisse von 1 Mol. : 3 Mol. Chromoxyd; kaustisches Natron, Natriumhyposulfit und Dichromat im Verhältnisse von 1 Mol. : 3 Mol. : 4 Mol. ebenfalls Chromoxyd; Dichromat und Natriumsulfit im Verhältnisse von 5 Mol. : 3 Mol. chroms. Chromoxyd und kaustisches Natron. Folgende Mischung wird als besonders günstig wirkend hervorgehoben : 50 g neutrales chroms. Kali, 95 g Natriumhyposulfit,

(1) Dingl. pol. J. **250**, 380. — (2) Dingl. pol. J. **250**, 428. — (3) Dingl. pol. J. **247**, 38; **250**, 423. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 361. — (5) Monit. scientif. [3] **12**, 43; Chem. News **47**, 31. — (6) JB. f. 1871, 444. — (7) Dingl. pol. J. **248**, 83.

g Verdickung werden dem Farbstoffe beigemengt, die Farbe gedruckt, gedämpft und gewaschen. — C. Köchlin theilte dafs jedes bei einer Temperatur über 70° entwickelte *Anichwarz* nicht nachgrüne; dem raschen Schwärzen der Anisungen beim Färben nach dem Lauth'schen Verfahren (1) n man durch Zusatz von 5 Proc. *Naphtylamin* und durch Aren mit sehr verdünnten Lösungen abhelfen; auf einfache se läfst sich rasch ein nicht nachgrünendes Schwarz erzeugen, m man den Stoff in einer Anilinlösung tränkt und denselben n in ein kochendes Bad von chroms. Kali (400 g per Liter) ihrt. — H. Schmidt (2) hat gefunden, dafs sich chroms. yum mit salpeters. Blei in der Hitze umsetzen, und benutzt es Verhalten zur Herstellung von *Dampfchromgelb* (3); fügt zu der Farbe wechselnde Mengen essigs. Blei, so erhält nach dem Dämpfen *Orange* in verschiedenen Abstufungen. H. Köchlin (4) veröffentlichte eine Reihe von Recepten Färben und Drucken mit *Indophenol;* in denselben figun Zinnsalze als Beizen und Zinnoxydulnatron oder Glucose Reductionsmittel.

Einem Berichte in Dingler's Journal (5) über Neuegen auf dem Gebiete des *Zeugdruckes* zufolge hat Blondel Grund der Patente von A. Naquet (6) über die Verweng des *Schwefelwismuthes* als *Haarfärbemittel,* die dort angeenen Verfahrungsweisen zum Färben resp. Drucken von *mwoll*geweben benutzt. Danach wird der Stoff mit einer ung, dargestellt aus 100 Thln. Wismuth, 280 Thln. Salpetere, 75 Thln. Weinsäure, 0,06 Thln. Ammoniak und 75 Thln. riumhyposulfit (auf 2 Liter eingestellt), getränkt, getrocknet 24 Stunden lang hingehängt, wodurch derselbe kastanienn gefärbt wird; durch Dämpfen resp. durch Behandlung Schwefelnatriumlösung wird die Farbe dunkler; sie ist

(1) Siehe JB. f. 1869, 1119. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 40 (Corresp.). 3) Vgl. JB. f. 1882, 1480. — (4) Dingl. pol. J. **247**, 430; Monit. tif. [3] **13**, 41; Chem. News **47**, 40. — (5) Dingl. pol. J. **249**, 35. 6) Monit. scientif. [3] **13**, 399.

jedoch matt und zeigt metallischen Reflex. Die angegebene Lösung hält sich bei Luftabschlufs unverändert. Nach Balanche (1) giebt neutrales, jedoch nicht saures Kaliumchromat mit Manganchlorür einen Niederschlag von Manganbister und läfst Derselbe die Frage offen, ob dieser Niederschlag chromhaltig sei oder nicht; der auf der Faser hervorgebrachte Niederschlag giebt einen dunklen, wasch- und seifenächten Bister.

Schlieper und Baum (2) haben ein Verfahren zur Herstellung von *Indigodruck* veröffentlicht. Im Wesentlichen stimmt dasselbe mit dem von Ribbert (3) angegebenen Verfahren überein. 25 kg weicher Javaindigo werden mit 100 Litern Wasser, 50 Litern Natronlauge vom spec. Gewicht 1,35 und 58,33 kg festem Aetznatron während 2 Tage bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur gemahlen. Von dieser Mischung bereitet man folgende Druckfarben:

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
British Gum	3 kg	3 kg	3 kg.
Maisstärke	1,5 „	1,5 „	1,5 „
Wasser	3,75 „	3,75 „	3,75 „
Natronlauge, sp. Gew. 1,35 .	16,0 „	28,0 „	40,0 „
Indigomischung	30,0 „	18,0 „	6,0 „

British Gum ist $^2/_3$ gebrannte *Maisstärke*. Die Mischung der Druckfarbe geschieht am Wasserbade bei 55°. Das Gewebe wird in einer Lösung von 250 g *Traubenzucker* per Liter geklotzt und gut getrocknet. Nach dem Druck wird es rasch bei 60 bis 70° getrocknet und hierauf 15 bis 20 Secunden lang in einen kleinen continuirlichen Dampfkasten gebracht. Schliefslich folgt ein 2 Minuten langes Durchführen der Stoffe durch eine Rollenkufe, durch welche kaltes Wasser strömt, und vollständiges Waschen. Gefällter Schwefel dient als beste Schutzpappe und können damit als gelbe Reserve Chlorcadmium, als rothe Reserve essigsaure Thonerde und Zinnsalz, sowie andere Farben gedruckt werden. Um *Indigo* in der Weise auf *Türkischroth*

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 1008. — (2) Dingl. pol. J. **250**, 373. — (3) JB. f. 1882, 1501.

ls Aetzfarbe zu drucken mufs die Türkischrothbeize sorgfältig ereitet werden, so dafs dieselbe eine 8° Bé. starke Schwefelsäure aushält. Die gebeizten, gefärbten oder ungefärbten Stoffe verden dann zur Erzeugung dieses Artikels in Traubenzuckerösung geklotzt, nach Aufdrucken der Indigmischung gedämpft, ewaschen, oxydirt und durch die angegebene Schwefelsäure gerieben; Seifen in der Kochhitze nimmt dann das unter dem ntwickelten Indigblau befindliche Alizarin weg.

C. Bischoff (1) hat verschiedene nach dem Brechweintein-Tannin-Verfahren gefärbte *Baumwollgarne* untersucht und efunden, dafs aus demselben durch Wasser nur Spuren (bis 0,014 Proc. Sb) von Antimonverbindungen extrahirbar sind, durch Salzsäure jedoch der gröfste Theil des *Antimons* der Faser entzogen wird. Da in Bezug auf toxische Wirkung nur der in Wasser ösliche Theil der Antimonverbindungen in Betracht zu ziehen st, kann Bischoff auf Grund Seiner Versuche an eine Schädichkeit so präparirter Baumwolle nicht glauben. — Derselbe besprach ferner das unlautere Gebahren durch Beschweren der *Schafwolle*, speciell der Zephyrwolle, mit Stärkezucker, Dextrin, gewöhnlichen Syrup und gerbsäurehaltigen Decocten.

Berthelot (2) berichtete über einen, dem alchemistischen Werk von Pseudo-Demokritos, betitelt „Physika kai Mystika“, entnommenen Passus, behandelnd die *Färberei der Alten* mit *Purpur*.

L. Liechti und W. Suida (3) haben Sich mit der Untersuchung der Zusammensetzung und Wirkungsweise der *Türkischrothöle* befafst. Einem speciellen Studium wurden die Reactionsproducte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Glycerintrioleat* und auf *Glycerintriricinoleat* unterworfen. Die Oele wurden unter sorgfältiger Abkühlung mit Schwefelsäure gemischt und wurde das Gemenge unter öfterem Durchrühren während 24 Stunden hingestellt; bei dieser Operation war stets

(1) Rep. anal. Chem. 1883, 305. — (2) Compt. rend. **97**, 1111. — (3) Techn. Gew. Mus. Mitth. **2**, 7; Dingl. pol. J. **250**, 543; Ber. 1883, 2453 (Ausz.).

das Auftreten von Schwefeldioxyd zu beobachten. Die Reactionsmasse liefs sich dann mit Wasser anteigen und mittelst Aether die fettige Masse von der sauren wässrigen Unterlauge trennen; in letzterer wurde durch Zurücktitriren etwa 80 Proc. der angewandten Schwefelsäure, jedoch kein Glycerin vorgefunden. Die Fettmassen lassen sich durch gleichzeitiges Ausschütteln mit Aether und Wasser in zwei Fractionen, eine in Aether und eine in Wasser lösliche, trennen. Die in Wasser gelösten Körper sind durch Aussalzen zu gewinnen und bilden einheitliche ölige Körper saurer Natur, welche schwefelhaltig sind und sich in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. Ihre wässerigen Lösungen erzeugen mit den Acetaten der Erdalkali-, Erd- und schweren Metallen unlösliche, theils zähflüssige schmierige, theils flockige Niederschläge. Mit Alkalien gekocht oder mit Wasser unter Druck erhitzt, zersetzen sich diese Oele unter Bildung von *Oxyölsäuren*, Glycerin und Schwefelsäure; sie addiren ferner Brom und zeigen im Allgemeinen das Verhalten von zusammengesetzten Aethern. Durch Analysen wurden die Formeln dieser in Wasser löslichen Körper, sowie deren Salze festgestellt :

	Körper aus	
	Glycerintrioleat	Glycerintriricinoleat
Ester	$C_{42}H_{78}O_{12}S$	$C_{42}H_{78}O_{16}S$
Kupfersalz	$C_{42}H_{74}O_{12}SCu_2$	$C_{42}H_{76}O_{16}SCu$
Baryumsalz	$C_{42}H_{76}O_{12}SBa$	—
Silbersalz	$C_{42}H_{76}O_{12}SAg_2$	—
Aluminiumsalz . . .	$(C_{42}H_{74}O_{12}S)_3Al_4$	$(C_{42}H_{74}O_{16}S)_3Al_4$
Zinksalz	$C_{42}H_{74}O_{12}SZn_2$	—

Das *Baryum* resp. das *Silber*salz des Esters aus *Glycerintriricinoleat* hatten stets die Zusammensetzung $(C_{42}H_{77}O_{16}S)_2$ Ba + $C_{42}H_{76}O_{16}SBa$ resp. $C_{42}H_{76}O_{16}SAg_2 + C_{42}H_{77}O_{16}SAg$. Durch Alkalien oder Wasser werden die Erster nach folgenden Gleichungen zerlegt : $C_{42}H_{78}O_{12}S + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_3 + 2C_3H_8O_3 + H_2SO_4$ und $C_{42}H_{78}O_{16}S + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_5 + 2C_3H_8O_3 + H_2SO_4$. Analog wird das *Aluminiumsalz* des *Esters* aus *Ricinusöl* durch Wasser unter Druck zerlegt :

$(C_{42}H_{74}O_{16}S)_3Al_4 + 18\,H_2O = 6\,C_{18}H_{34}O_5 + Al_2(SO_4)_3 + Al_2(OH)_6 + 6\,C_3H_8O_3$. Somit sind diese in Wasser löslichen Körper der Reactionsmasse als *Oxyoleïnsäure-Glycerinschwefelsäureester* resp. *Trioxyoleïnsäure-Glycerinschwefelsäureester* zu betrachten. Der in Aether gelöste Theil der Reactionsmasse enthält *Oxyoleïnsäure* (Schmelzpunkt 56 bis 58°) resp. *Trioxyoleïnsäure* (Schmelzpunkt 64°); diese lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol; sie addiren direct Brom. Durch doppelte Umsetzung können aus den Alkalisalzen die Salze der übrigen Metalle als theils schmierige, theils flockige Niederschläge erhalten werden, die sich mit Ausnahme der Silbersalze leicht in Aether lösen. Den Säuren, sowie deren Salzen kommen den Analysen zufolge folgende Formeln zu :

	Körper aus	
	Glycerintrioleat	Glycerintriricinoleat
Säure	$C_{18}H_{34}O_3$	$C_{18}H_{34}O_5$
Kupfersalz (normales) . .	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Cu$	$(C_{18}H_{33}O_5)_2Cu$
Kupfersalz (saures) . . .	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Cu \cdot 2\,C_{18}H_{34}O_3$	—
Baryumsalz (saures) . . .	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba \cdot 2\,C_{18}H_{34}O_3$	$(C_{18}H_{33}O_5)_2Ba \cdot 2\,C_{18}H_{34}O_5$
Calciumsalz (saures) . . .	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca \cdot 2\,C_{18}H_{34}O_3$	—
Aluminiumsalz (normales) .	$(C_{18}H_{33}O_3)_6Al_2$	$(C_{18}H_{33}O_5)_6Al_2$
Silbersalz (normales) . . .	—	$C_{18}H_{33}O_5Ag$.

Demnach bewirkt die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf Glyceride a) einen Verseifungsprocefs, b) eine Esterbildung und c) einen Oxydationsprocefs und verläuft der gesammte Vorgang nach folgenden Gleichungen : $2\,C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7\,H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S + 6\,SO_2 + 4\,H_2O + 4\,C_{18}H_{34}O_3$ und $2\,C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3 + 13\,H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{16}S + 12\,SO_2 + 10\,H_2O + 4\,C_{18}H_{34}O_5$. Zur Bestätigung wurden synthetisch aus *Oelsäure* und Schwefelsäure, sowie aus Oelsäure, Schwefelsäure und Glycerin die *Oxyoleïnsäure* resp. der *Oxyoleïnsäure-Glycerinschwefelsäureester* dargestellt und diese Producte mit den aus den Glyceriden erhaltenen vollkommen identisch befunden; diese Syn-

thesen gehen nach folgenden Gleichungen vor sich : $C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_3 + H_2O + SO_2$ und $2C_{18}H_{34}O_2 + 2C_3H_8O_3 + 3H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S + 6H_2O + 2SO_2$. In ähnlicher Weise wurden derartige *Ester* aus *Oelsäure* und Schwefelsäure mit *Mannit*, *Traubenzucker*, *Stärke* und *Cellulose* hergestellt, welche sämmtlich in Wasser löslich waren und sich ähnlich den früher beschriebenenen Estern verhielten; aus den Analysen lassen sich folgende Formeln ableiten :

Aus	Ester :	Kupfersalz :	Baryumsalz :	Silbersalz :
Mannit	$C_{48}H_{94}O_{16}S_2$	$C_{48}H_{88}O_{16}S_2Cu_3$	$C_{48}H_{90}O_{16}S_2Ba_2$	$C_{48}H_{90}O_{16}S_2Ag_4$
Traubenzucker	$C_{48}H_{96}O_{10}S_2$	$C_{48}H_{90}O_{10}S_2Cu_3$	$C_{48}H_{92}O_{10}S_2Ba_2$	$C_{48}H_{92}O_{10}S_2Ag_4$
Stärke	$C_{60}H_{120}O_{18}S_2$	$C_{60}H_{114}O_{18}S_2Cu_3$	$(C_{60}H_{117}O_{18}S_2)_2Ba_3$	$C_{60}H_{116}O_{18}S_2Ag_4$
Cellulose	$C_{60}H_{120}O_{20}S_2$	$(C_{60}H_{115}O_{20}S_2)_2Cu_5$	$(C_{60}H_{117}O_{20}S_2)_2Ba_3$	$C_{60}H_{116}O_{20}S_2Ag_4$

Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich jedoch, dafs bei der Darstellung dieser letzterwähnten Körper auch Reductionsprocesse mitlaufen. — Gestützt auf die gewonnenen Resultate haben Dieselben eine Reihe von *Beiz-*, *Färbe-* und *Avivirversuche* durchgeführt, aus denen sich vorläufig ergiebt, dafs bei den üblichen Operationen bis zum Färben die Basicität der auf der Faser befindlichen Thonerde-Kalkoxyoleate zunimmt und dafs bei den folgenden Operationen des abermaligen Oelens, Dämpfens und Avivirens eine gröfsere oder geringere Neutralisation dieser basischen Verbindungen erfolgt.

E. Lauber (1) gab eine historische Entwicklung der *Türkischrothöl*fabrikation und ist der Meinung, dafs bei der Türkischrothfärberei mittelst der Türkischrothöle aus *Ricinusöl* sich auf der Faser nach dem Färben eine Verbindung von *Ricinussulfoleïnsäure* (vielleicht *Hydroricinölsäure*) mit Thonerde und *Alizarin* befinde, welche durch die zersetzende Wirkung des Dämpfens auf die Ricinsulfoleïnsäure in eine Verbindung der *Ricinusölsäure* mit Thonerde und Alizarin umgewandelt wird, welche letztere somit das eigentliche *Türkischroth* repräsentirt.

C. D. Eckmann (2) extrahirt *Farbhölzer* mittelst Lösungen von Sulfiten unter gröfserem oder geringerem Druck bei

(1) Dingl. pol. J. 247, 469. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 1117 (Patent).

rhöhter Temperatur. So wird aus *Campècheholz* unter geingerem Druck eine violetter, unter höherem Druck ein brauner 'arbextract erhalten.

A. Zwergel (1) verwendete das Extractionsverfahren von Kohlrausch (2) zur Herstellung von *Farbholzextracten* und rhielt mit demselben vorzügliche Resultate. Die Vortheile des Verfahrens sind : 1) die abzudampfende Flüssigkeit wird auf lie Hälfte vermindert; 2) das Rohmaterial wird vorzüglich ausgenutzt und die Ausbeute dementsprechend erhöht; 3) die Qualität der gewonnenen Extracte ist eine wesentlich bessere; 4) die Leistungsfähigkeit ist vervielfacht und die Arbeit billiger.

Nach E. Erdmann und G. Schultz (3) erhält man aus len harten krystallinischen Krusten, welche sich beim Stehen von *Blauholzextract* bilden, durch Pulvern derselben, Anrühren mit etwas Wasser und wiederholtem Ausschütteln des Breies mit Aether, nach dem Abdestilliren des letzteren einen Syrup, der mit etwas heifsem Wasser versetzt nach eintägigem Stehen *Hämatoxylin* auskrystallisiren läfst, welches dann durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann; bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hämatoxylin erhält man die Verbindung $C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_5$, wodurch anzunehmen ist, dafs im Hämatoxylin nur 5 Hydroxylgruppen enthalten sind; zur Gewinnung von *Hämateïn* wird die schwach ammoniakalische Lösung des Hämatoxylins in flacher Schale einige Zeit hingestellt, bis eine gezogene Probe mit Essigsäure versetzt und aufgekocht das Hämateïn in silberglänzenden Blättchen fallen läfst; hierauf wird die ganze Masse derart behandelt und das Filtrat von Neuem nach Uebersättigen mit Ammoniak der Luft ausgesetzt; das erhaltene Hämateïn gab bei der Analyse zur Formel $C_{16}H_{12}O_6$ führende Werthe (4).

A. Koll und G. Sohn (5) stellen eine *schwarze Farbe,*

(1) Dingl. pol. J. **249**, 307; Techn. Gew. Mus. Mitth. **2**, 1. — (2) Dingl. pol. J. **240**, 72. — (3) Ann. Chem. 1883, **216**, 232; Dingl. pol. J. **248**, 384 (Ausz.). — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1013; f. 1882, 1512. — (5) Monit. scientif. [3] **13**, 915 (Patent).

genannt „*Noir imperial*“, im festen oder flüssigen Zustande dar, mittelst welcher man *Wolle* in allen ihren Formen in einem Bade und ohne Hinzufügen von Alkali schwarz färben kann. Diese Farbe besteht aus einer Mischung von *Blauholzextract*, Kupfersulfat, Chromalaun, Eisenvitriol und Oxalsäure oder oxals. Salz und ist im Wasser leicht ohne Rückstand löslich. Durch Versetzen dieser Farbe mit *Anilinviolett* erhält man eine dunkelblaue Farbe, genannt „*Bleu imperial*“.

J. H. Loder (1) erzeugte *Farbstoffe* durch Eintragen verschiedener Substanzen in in Gährung befindliche angesäuerte Zuckerlösung. So wird z. B. aus einer Mischung von 10 g *Orseilleextract*, 5 g Salpeter, 25 g *Moringerbsäure* und 1000 g Zucker ein Farbstoff erhalten, der Seide rosa bis rothviolett färbt.

G. Guckelsberger hat Seine Arbeit über das *Ultramarin* (2) auch in Dingler's Journal publicirt (3).

S. H. Cohn (4) erzeugte verschiedene *gelbe* ockerige bis braune *Mineralfarben* durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleichromat. Es wird dazu ein Gemenge von Bleioxyd und Chlorblei in Wasser vertheilt, hierauf Salzsäure und Kaliumdichromat eingetragen und so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet bis die gewünschte Farbe erscheint.

T. L. Phipson (5) berichtigte die falschen Angaben einiger Zeitschriften über die Löslichkeit des von Ihm aus *Agaricus ruber* erhaltenen *Ruberins* (6); dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich.

Ad. Wurtz (7) referirte über die zusammengestellten Arbeiten Rosenstiehls (8) betreffs der *Farbstoffe des Krapps*.

Die Leeds Manufacturing Company in Brooklyn erzeugt einen Farbstoff (9), genannt *Echurin*, durch Einwirkung von

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 559, 1119 (Patent). — (2) JB. f. 1882, 1480. — (3) Dingl. pol. J. **247**, 343, 383. — (4) Monit. scientif. [3] **13**, 698 (Patent). — (5) Chem. News **47**, 23, 47. — (6) JB. f. 1882, 1115. — (7) Compt. rend. **96**, 465; Chem. Centr. 1883, 300. — (8) Siehe auch JB. f. 1878, 657; f. 1879, 1172. — (9) Monit. scientif. [3] **13**, 1125 (Patent).

alpetersäure (36° Bé.) auf ein Gemenge von *Pikrinsäure* (5 Thle.) nd *Flavin* (3 Thle). Der Farbstoff ist ein inniges Gemenge on Pikrinsäure und *Nitroflavin*.

In den „Chemical News" findet sich eine Discussion (1) ber die Sulfurirung des *Naphtylamins*, behufs Darstellung von *occellin* (2).

Neuerdings sind folgende *Theerfarbstoffe* hergestellt worden. . Reichl (3) erhielt gelbe Farbstoffe durch Kochen einer ässerigen oder alkoholischen Lösung von *xantogens. Alkali* mit inem *Phenol* (Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallussäure, Orcin, aphtol) sowie auch Chinon bis zum Aufhören der Schwefelohlenstoffentwicklung; aus der Lösung des Salzes kann der 'arbstoff durch Ansäuern mit Salzsäure und Umkrystallisiren us heifsem Wasser leicht rein in feinen Nadeln, die sich in Vasser schwer, in Alkohol, Essigsäure und Alkalien leicht isen, erhalten werden. — R. Meldola (4) stellte *Rosanilinarbstoffe* dar durch Erhitzen von Rosanilin mit überschüssigem *-Naphtylamin* während 10 bis 15 Minuten auf die Schmelzmperatur des letzteren, unter Hinzufügen von geringen Quantäten Benzoësäure oder Essigsäure; wird das Product in die *ulfosäuren* übergeführt, so zeigen dieselben einen röthlicheren 'on, als die entsprechenden Triphenylrosanilinderivate; aus *'ararosanilin* entsteht so *Tri-β-Naphtylpararosanilin* $C(C_6H_4NH.C_{10}H_7)_3OH$. — Derselbe erhielt einen *purpurrothen Farboff* durch Oxydation von *Diphenylamin* (2 Mol.) und *p-Toluiin* (1 Mol.) in essigs. Lösung mittelst Arsensäure nach der leichung: $C_6H_4(CH_3)NH_2 + 2(C_6H_5)_2NH + 3O = C[C_6H_4NH_2, C_6H_4NHC_6H_5)_2]\text{-}OH + 2H_2O$. — Nach Angabe der Badischen nilin- und Sodafabrik (5) erhält man je nach Anwendung der uchenden oder der 96 bis 97 Proc. Monohydrat enthaltenden chwefelsäure eine leicht resp. schwer lösliche *Monosulfosäure* es *β-Naphtylamins*; durch Diazotirung der schwer löslichen

(1) Chem. News **48**, 56, 71 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 483. —) Dingl. pol. J. **248**, 252. — (4) Chem. News **47**, 133, 146. — (5) Dingl. l. J. **248**, 253.

Sulfosäure und Eintragen des gleichfalls schwer löslichen Diazokörpers in kochendes angesäuertes Wasser erhält man die Lösung der *Sulfosäure* des *β-Naphtols*, aus der die Säure in Form des *Natriumsalzes* $C_{16}H_6ONa-SO_3Na$ gewonnen werden kann; das Salz der Formel $C_{10}H_6OHSO_3Na$ ist in Alkohol schwer löslich; die freie *Säure* kann aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen werden; ihre wässerige Lösung zerlegt sich beim Eindampfen in Naphtol und Schwefelsäure, Eisenchlorid färbt die Lösung blauviolett; eine alkalische Lösung dieser Sulfosäure mit der *Diazomonosulfosäure* des *Azobenzols* zusammengebracht erzeugt einen prachtvoll ponceaufärbenden *Azofarbstoff*. — Nach einem der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (1) patentirten Verfahren lassen sich *Anthrol*, *Anthrolsulfosäure*, *Anthroldihydrür*, *Anthrolhydrürsulfosäure*, sowie *α-* und *β-Oxyanthrol* mit den verschiedenen Diazobenzolen, Diazonaphtalinen und Diazoanthraminen resp. ihren Sulfosäuren zu rothen und braunen Azofarbstoffen combiniren (2); die Verfahrungsweisen sind den üblichen zur Darstellung von Oxyazokörpern analog; die Zusammensetzung des aus Anthrol mit *Diazobenzolsulfosäure* erhaltenen *Farbstoffes* entspricht der Formel $C_6H_4(SO_3H)-N_2-C_{14}H_8OH$; zu den Anthrolsulfosäuren, sowie zum Oxyanthranol gelangt man am besten durch Reduction der Anthrachinonsulfosäuren mittelst Zinkstaub und Ammoniak und Verschmelzen der erhaltenen Anthracensulfosäuren mit der entsprechenden Menge Aetzkali, wobei man als Nebenproduct Oxyanthrol erhält; beide Körper trennt man durch kochendes Wasser, in welchem die Sulfosäure löslich ist; aus *Anthranol* erhält man mittelst Natriumamalgam, aus *Anthramin* mittelst Zink und Salzsäure leicht die entsprechenden *Hydrüre*, welche sich leicht in Sulfosäuren verwandeln lassen. — Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst (3) stellen *Dinitronaphtolsulfosäure* dar, indem sie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (mit 40 Proc. Anhydrid) auf *α-Naph-*

(1) Dingl. pol. J. **248**, 254. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1490. — (3) Dingl. pol. J. **249**, 350.

tylaminsulfosäure zuerst eine Trisulfosäure erzeugen; deren Calciumsalz, mit salpetrigs. Natrium und Chilisalpeter gemengt, heifs gelöst und in diese Lösung heifse verdünnte Schwefelsäure eingetragen, liefert die *Dinitronaphtolsulfosäure* nach folgender Gleichung: $C_{10}H_4(SO_3H)_3NH_2 + HNO_2 + 2HNO_3 + H_2O = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_3H)OH + 2H_2SO_4 + 2H_2O + N_2$; das *Natriumsalz* dieser Sulfosäure bildet den in den Handel gebrachten *Farbstoff*. — In der Farbenfabrik vormals Brönner in Frankfurt (1) werden aus dem Ammoniumsalz der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer (2) zwei neue *β-Naphtylaminsulfosäuren* hergestellt; 60 kg *β-naphtolmonosulfos. Ammonium* werden mit 12 kg Kalkhydrat oder 20 kg calcinirter Soda und 60 kg Wasser 24 Stunden unter Druck auf 180° erhitzt, die erhaltene Masse gelöst und angesäuert, worauf eine *β-Naphtylaminsulfosäure* sich krystallinisch abscheidet; aus der Mutterlauge kann durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen und Ausziehen der Masse mit Alkohol das *Natriumsalz* einer *isomeren* β-Naphtylaminsulfosäure gewonnen werden. (Statt das Ammoniumsalz bei der Darstellung zu verwenden, kann man auch das *Natriumsalz* benutzen und dieses mit Soda und Salmiak erhitzen.) Die erste (schwer lösliche) Sulfosäure löst sich in 260 Thln. siedenden Wassers und besitzt sowie ihre Salze Silberglanz; beide Sulfosäuren können in jeder bekannten Weise auf *Azofarbstoffe* verarbeitet werden. — W. Harmsen (3) stellt gelbe, orange und rothe *Farbstoffe* durch Paarung von diazotirten Basen mit aromatischen Oxysäuren und einer *β-Oxynaphtoësulfosäure* dar; die Verfahrungsweisen sind die bekannten; die Farbstoffe werden in Form der Natriumsalze der entstehenden Körper verwendet und sollen Wolle und Seide direct ächt färben. Die *β-Oxynaphtoësäure*, erhalten durch Ueberleiten von Kohlensäure über *β-Naphtolnatrium* bei 280° und Ausfällen mit Salzsäure, wird zu dem Zwecke durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° in die Sulfosäure übergeführt, welche

(1) Dingl. pol. J. **249**, 351. — (2) JB. f. 1869, 489. — (3) Dingl. pol. J. **249**, 352.

auf übliche Weise durch das Kalksalz gereinigt und in das Natriumsalz verwandelt wird. — Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (1) führt *Chrysoïdine* (2) oder deren Sulfosäuren durch Paarung mit einem weiteren Molekül eines Diazokörpers in *braune Farbstoffe* der Reihe des *Phenylendiamindisazobenzols* (3) über; die Natriumsalze der auf bekannte Weise hergestellten *Sulfosäuren* werden als Farbstoffe verwerthet. — Nach E. Nölting und E. v. Salis-Mayenfeld in Mühlhausen (4) erhält man gelbe, orange und braune *Farbstoffe*, bestehend aus *Sulfosäuren* nitrirter secundärer und tertiärer *aromatischer Amine* (oder Amine mit zwei aromatischen und einem fetten Rest) durch Sulfonirung der entsprechenden Nitramine oder durch Einwirkung von Halogen-Nitroverbindungen auf aromatische Amidosulfosäuren; Halogen-Nitroverbindungen in denen die Nitrogruppen zum Halogen in der Ortho- oder Parastellung, die Nitrogruppen zu einander aber in der Metastellung stehen, liefern mit *Aminen* behandelt leicht unter Austritt von Halogenwasserstoff ein secundäres oder tertiäres *Nitroamin*; ähnlich verhalten sich die Amidosulfosäuren und die Aminsäuren. — E. Besthorn und O. Fischer (5) zeigten gelegentlich Ihrer Untersuchungen über die Chinolinabkömmlinge, dafs complicirtere Derivate des *Chinolins* jedenfalls werthvolle *Farbstoffe* zu liefern im Stande sein werden und verweisen speciell auf das *Acridin* (6).

Die Einwirkung von Phosgengas auf *tertiäre Monamine* der aromatischen Reihe unter Bildung von *violetten Farbstoffen*, substituirten Amidosäurechloriden und substituirten Amidoketonen kann nach einem Patente (7) der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen dahin abgeändert werden, dafs die Farbstoffe in gröfster Menge entstehen. Zu diesem Behufe wird die tertiäre Base mit Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Condensationsmitteln versetzt und in diese Mischung bei ge-

(1) Dingl. pol. J. **249**, 354. — (2) JB. f. 1877, 489. — (3) Disazoverbindungen, siehe JB. f. 1882, 1484. — (4) Dingl. pol. J. **249**, 383. — (5) Ber. 1883, 69. — (6) JB. f. 1870, 775. — (7) Monit. scientif. [3] **13**, 1124 (Patent).

wöhnlicher Temperatur *Kohlenoxychlorid* eingeleitet. Aus dem Einwirkungsproduct entfernt man durch Destillation im Dampfstrome zunächst flüchtige Körper und gewinnt dann aus der Lösung die Farbstoffe durch Aussalzen. Die *Oxalate* und *Sulfate* dieser Farbstoffbasen krystallisiren gut.

O. Mühlhäuser (1) erhielt *blaue Farbstoffe* durch Anwendung der Lauth'schen Reaction (2) auf Substitutionsproducte secundärer und tertiärer *aromatischer Amine*; besonders sollen in dieser Richtung die Sulfosäuren der alkylirten *Amidoazoderivate* des *Toluols* und *Anisols* verwerthet werden.

Kalle (3) stellte *rothe Farbstoffe* durch gemeinschaftliche Oxydation von *p-Diaminen* und amidirten Aethern der *Phenole* mittelst Kaliumdichromat oder anderen Oxydationsmitteln dar. Aehnlich der Darstellung des *Safranins* (4) werden auch hier die Paradiamine und amidirten Aether der Phenole in dem Verhältnisse von 1 : 2 Mol. verwendet. Der Procefs soll bei Anwendung von *p-Phenylendiamin* und *Anisidin* der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)_2 + 2 C_6H_4NH_2(OCH_3) = C_{18}H_{12}N_4(OCH_3)_2 + 8 H$ gemäfs verlaufen. Statt der Paradiamine können selbstredend alle Körper verwendet werden, welche durch Reduction in solche übergeführt werden. Bei Anwendung von *Dichlorchinonimid* oder *Nitrosodimethylanilin* ist die Verwendung eines weiteren Oxydationsmittels unnöthig. — Die Orthoderivate der *Amidophenoläther* sind für die Bereitung der Farbstoffe die wichtigsten; dieselben können jedoch zur Hälfte durch die Paraderivate oder auch andere Monamine, z. B. Anilin, Toluidin, Dimethylanilin u. s. w. ersetzt werden. Endlich kann das obige Paradiamin auch durch *p-Diamidodiphenylamin* vertreten werden.

Nach O. Fischer (5) erhält man *grünblaue Farbstoffe* durch Condensation des aus Trichlorbenzalchlorid mittelst Schwefelsäure dargestellten *Trichlorbenzaldehyds* mit *Dimethyl-* oder *Diäthylanilin* bei Gegenwart von Chlorzink und nachfolgende Oxy-

(1) Ber. 1883, 1891 (Patent). — (2) JB. f. 1876, 1185. — (3) Ber. 1883, 2540 (Patent). — (4) JB. f. 1872, 679; f. 1877, 504, 508; f. 1880, 581. — (5) Monit. scientif. [3] **13**, 1115 (Patent).

dation der erhaltenen Leukobasen. Die *Leukobase* aus Dimethylanilin ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; aus heifsem Alkohol oder Benzol krystallisirt dieselbe in Nadeln vom Schmelzpunkte 128 bis 129°. Sie besitzt die Formel $C_{23}H_{23}Cl_3N_2$, während der zugehörige *Farbstoff* die Zusammensetzung $C_{23}H_{23}Cl_3N_2O$ zeigt.

R. Moehlau (1) erzeugte *orange* und *blaue Farbstoffe* nach folgendem Verfahren. *Nitrosoderivate* der *tertiären aromatischen Basen*, resp. ihre Chlorhydrate sowie die tertiären aromatischen Basen selbst geben mit concentrirter Salzsäure erwärmt orangerothe Farbstoffe. Bei Einwirkung von *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* auf *Dimethylanilin* geht der Procefs nach folgender Gleichung vor sich: $C_6H_4NO{-}N(CH_3)_2 . HCl + C_6H_5N(CH_3)_2 . HCl = C_{16}H_{19}N_3 + 2\,HCl + H_2O$; der *Rubifuscin* genannte Farbstoff fällt beim Verdünnen mit Wasser theilweise, nach Absättigung der freien Säure mittelst Alkalien vollständig aus und bildet umkrystallisirt orangerothe Nadeln oder braunrothe Prismen mit Goldglanz. Durch Reduction dieser Farbstoffe, Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Oxydation mit Eisenchlorid entstehen die blauen Farbstoffe. So entsteht aus dem *Rubifuscin* ein solcher nach den Gleichungen: $(CH_3)_2NC_6H_4N{-}C_6H_4N(CH_3)CH_2$ $+ H_2 = (CH_3)_2NC_6H_4NHC_6H_4N(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2NC_6H_4NH$ $C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2S + O_2 = (CH_3)_2NC_6H_4NC_6H_4N(CH_3)CH_2{-}S$ $+ 2\,H_2O$.

Nach einem Patente (2) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erhält man durch Erhitzen von *Nitrosodimethylanilin* oder *Nitrosodiäthylanilin* oder deren Salzen mit Lösungen der Schwefelalkalien oder Schwefelammonium auf 100° schwefelhaltige Basen, welche in Wasser unlöslich, in Aether dagegen löslich sind und zur Herstellung *blauer Farbstoffe* dienen sollen.

Nach Dittler (3) werden *blaue schwefelhaltige Farbstoffe* erhalten, indem man auf die Nitrosoderivate der tertiären aromatischen

(1) Ber. 1883, 3081; Monit. scientif. [3] **13**, 1117 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 917 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 1115 (Patent).

Amine gleichzeitig Wasser entziehende Mittel und Schwefelwasserstoff einwirken läfst. So wird z. B. eine Lösung aus 1 Thl. *salzs. Nitrosodimethylanilin* und 3 Thln. trockenem Chlorzink in 10 Thln. Wasser unter Erwärmen am Wasserbade mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Entwickelung der blauen Farbe behandelt; um den Farbstoff dann vom ausgeschiedenen Schwefel zu trennen, ist es am besten, denselben in Wasser zu suspendiren, mittelst Zink und Salzsäure zu reduciren, vom Schwefel abzufiltriren und durch Oxydationsmittel in dem Filtrat den Farbstoff zu entwickeln.

Auch Kalle (1) stellte aus den *Nitrosoderivaten der tertiären aromatischen Amine* mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale Ammoniumverbindungen her, welche dann in bekannter Weise mittelst Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in *blaue Farbstoffe* übergeführt wurden.

K. Oehler (2) erhielt *blaue Farbstoffe* durch Lösen der *Nitrosoderivate* des *Dimethyl-, Aethylmethyl-* oder *Diäthylanilins* in concentrirter Schwefelsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung und Oxydation der mit Wasser abgeschiedenen Leukobasen mittelst Eisenchlorid.

Nach einem Patente (3) der Actiengesellschaft für *Anilin*fabrikation in Berlin sollen die *Disulfate* des *Kaliums, Natriums* und *Ammoniums* sämmliche bisher benutzten Condensationsmittel in vortheilhaftester Weise ersetzen. Insbesondere wirken diese Salze bei der Condensation von *Aldehyden* mit secundären und tertiären Monaminen, von Aldehyden und *Phenolen* und von *Alkoholen* mit Phenolen sehr günstig.

Nach einem anderen Patente (4) der gleichen Actiengesellschaft für Anilinfabrikation erhält man durch Einwirkung von *Aldehyd* (3 Mol.) auf *salzs. Anilin* (2 Mol.) in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 0° das salzs. Salz einer neuen *Base* der Formel $C_{18}H_{20}N_2$. Durch Versetzen der Lösung mit

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 560 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 151 (Patent). — (3) Ber. 1883, 2541 (Patent). — (4) Monit. scientif. [3] **13**, 1120 (Patent).

Alkali fällt die Base in weifsen Flocken aus. Durch Erhitzen des Chlorhydrates derselben für sich oder besser mit Eisenchlorid und etwas Chlorzink erhält man *Chinaldin* (1) resp. dessen Chlorzinkdoppelsalz. Ebenso können statt Aldehyd, Paraldehyd, Aldol oder Acetal statt Anilin, Orthotoluidin, Naphtylamin, Xylidin oder Anisidin verwendet werden.

H. Wichelhaus (2) hat neue Analysen der von Meister, Lucius und Brüning (3) aus *Dimethylanilin* und *Chloranil* erhaltenen *Farbbase* (4) ausgeführt und gefunden, dafs dieselben Werthe liefern, welche der Formel $C_{24}H_{29}N_3O$ entsprechen. Die Base bildet aus Alkohol umkrystallisirt kleine farblose Prismen vom Schmelzpunkte 190°. Auf Grund dessen untersuchte Er neuerdings die gleich zusammengesetzte Base des *Methylvioletts* und fand, dafs sich dieselbe am besten durch anhaltendes Kochen mit Ligroïn in *zwei Basen* trennen läfst, wovon die eine mit der oben beschriebenen, aus Chloranil und Dimethylanilin dargestellten Base identisch ist, während die andere (70 Proc.), in Ligroïn unlösliche, davon verschieden ist und bei 130° schmilzt. Bei der Reduction giebt erstere Base die bei 176° schmelzende Leukobase, während letztere silbergraue, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 155° liefert.

Zur Herstellung von *Flavanilin* können nach einem Patente der Farbwerke zu Höchst (5) statt der Basen auch die Carboxylsubstitutionsproducte derselben, welche ja leicht in Kohlendioxyd und die Basen zerfallen, verwendet werden. An Stelle einer Acetylamidobenzoësäure kann auch *Amidobenzoësäure* mit Eisessig oder salzs. Amidobenzoësäure und essigs. Zink in Verwendung kommen (6).

Nach W. Majert (7) erhält man *blaue schwefelhaltige Farbstoffe* durch Oxydation von *Tetramethyldiamidodiphenylamin* oder eines Gemenges von Dimethylanilin und *Dimethyl-*

(1) JB. f. 1881, 923; f. 1882, 1092. — (2) Ber. 1883, 2005. — (3) JB. f. 1880, 1381. — (4) JB. f. 1881, 1334. — (5) Ber. 1883, 817 (Patent). — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1492. — (7) Monit. scientif. [3] **13**, 1126 (Patent).

p-phenylendiamin in molekularem Verhältnisse, mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

O. Fischer und L. German (1) haben die dem *Methylviolett* zu Grunde liegende Leukobase (2) einer Untersuchung unterworfen. Es gelang Ihnen nicht, in derselben Wasserstoffatome durch Acetyl- oder Benzoylgruppen zu ersetzen und ebensowenig durch Methylirung zu dem Hexamethylparaleukanilin zu gelangen. Aus *Tetramethylparaleukanilin* konnten Sie indefs ein *Acetylderivat* $C_{25}H_{29}N_3O$ erhalten, welches durch Behandlung mit Braunstein in schwefels. Lösung in einen grünen Farbstoff, das *Acetyltetramethylpararosanilin* $C_2H_3O-NH-C_6H_4-C(C_6H_4N[CH_3]_2)_2-OH$ übergeht; dieser Farbstoff liefert mit Salzsäure gekocht dasselbe *Violett* $NH_2C_6H_4-C(C_6H_4N[CH_3]_2)_2OH$, welches bei directer Oxydation von Tetramethylparaleukanilin mit Chloranil entsteht. Letztere Base geht durch Methylirung lediglich in die *Leukobase* des Methylvioletts über; es gelang nicht in derselben Weise, daraus das obige *Hexamethylparaleukanilin* zu erhalten. Aus diesen Versuchen schliefsen Dieselben, dafs die Ansicht, das *Methylviolett* enthalte fünf Methylgruppen, unhaltbar sei; dasselbe müsse im Gegentheil sechs Methylgruppen enthalten und nehme beim Uebergang in Methylgrün unter Bildung einer Ammoniumgruppe Chlormethyl auf. Sie stellen ferner den Schmelzpunkt der *Leukobase* des *Methylvioletts* zu 173° fest.

O. Fischer und G. Körner (3) haben die eben erwähnten Versuche erweitert und dabei gefunden, dafs das *Methylviolett* des Handels aufser dem Farbstoff, der das bei 173° schmelzende Reductionsproduct liefert, auch noch andere Körper enthält, welche zu dem erwähnten in naher Beziehung stehen. Durch Acetyliren von aus reinem Dimethylanilin gewonnenen Methylviolett und fractionirtes Ausfällen des erhaltenen wasserlöslichen Productes mit Kochsalz konnten Sie einen leicht löslichen *grünen Farbstoff* von dem sich zuerst ausscheidenden unangegriffenen Methylviolett (welches der Leukobase vom Schmelz-

(1) Ber. 1883, 706. — (2) JB. f. 1879, 739. — (3) Ber. 1883, 2904.

punkt 173° entspricht) trennen. Dieser Farbstoff bildet, aus seiner Lösung mittelst Alkali gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Kryställchen vom Schmelzpunkte 223 bis 225° und giebt bei der Analyse Werthe, welche zu einer Formel $C_{28}H_{33}N_3O_3$ stimmen; diese Substanz enthält eine Acetylgruppe am Stickstoff, die andere am Carbinolsauerstoff gebunden und liefert mit Essigsäure schon in der Kälte den *grünen Farbstoff*. Wird die Lösung des letzteren mittelst Zinkstaub und Essigsäure entfärbt und mit Kali versetzt, so scheidet sich die Leukobase aus, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 142 bis 143° auskrystallisirt und als *Acetylpentamethylparaleukanilin* $C_{26}H_{31}N_3O$ angesehen werden mufs; durch Kochen dieser Verbindung mit Salzsäure erhält man das aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Benzol in zusammengewachsenen Spiefsen krystallisirende, bei 115 bis 116° schmelzende *Pentamethylparaleukanilin* $C_{24}H_{29}N_3$. Durch Oxydation dieser Base entsteht ein schöner *violetter Farbstoff*, durch gleiche Behandlung ihres oben erwähnten *Acetylderivates* ein *grüner Farbstoff*. Durch Erwärmen des Pentamethylparaleukanilins mit Jodmethyl und Methylalkohol unter Druck bei 100° bildet sich das *Jodmethylat* $C_{25}H_{31}N_3(CH_3J)_3 . H_2O$, dessen Schmelzpunkt bei 185° liegt. — Schliefslich gaben Dieselben eine Zusammenstellung Ihrer bis jetzt gewonnenen Resultate.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (1) stellt die *Metasulfosäuren* des *Malachitgrüns* und der homologen Farbstoffe aus der *Metasulfosäure* des *Benzaldehyds* dar, indem Sie diesen letzteren Körper mit den *Dimethylanilinen* unter Mitwirkung von Kaliumdisulfat condensirt und die erhaltenen Metasulfosäuren der Leukobasen mittelst Braunstein oder Bleisuperoxyd in essigs. Lösung in die Farbstoffe überführt.

H. Köchlin (2) theilte weitere Eigenschaften der von Ihm entdeckten *Gallocyanine* (3) mit. Danach lösen sich die aus Gallussäure, Catechugerbsäure und Moringagerbsäure mit Nitro-

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 926 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 902; Chem. News **47**, 170. — (3) JB. f. 1882, 1497.

ylanilinchlorhydrat erhaltenen Gallocyanine in folgenden mitteln mit beigesetzter Farbe auf :

	Aus		
	Gallussäure	Catechugerbsäure	Moringagerbsäure
. . . . . .	blau	violett	grün
. . . . . .	violettblau	violett	violett mit rother Fluorescenz
ure, conc. .	blau	blaugrün	grün
conc. . . .	roth	blau	grün
verdünnt . .	—	—	violett
. . . . . .	violett	violett	violett
. . . . . .	violett	violettroth	grün
. . . . . .	blau	violett	violett
lin	blau	roth	roth
. . . . . .	blau	violettroth	violett mit rother Fluorescenz
. . . . . .	blau	violett	grün.

Praxis sind die besten Lösungsmittel der Gallocyanine ak, Soda und die sauren Sulfite. *Wolle* mufs bei Gegen- etwas Kaliumchlorat ausgefärbt werden. Zum Färben ucken der *Baumwolle* mit diesen Farbstoffen bedarf es dem Alizarin) einer doppelten Beize. Derselbe ige Recepte zum Färben und Drucken mit Gallocya- und theilt schliefslich mit, dafs diese Farbstoffe durch lammonium reducirt werden, weshalb sich dieselben auch stellung von Küpen eignen.

h W. Majert (1) erhält man aus *Nitro-* oder *Amido-* *nonen* mit Glycerin und Salz- oder Schwefelsäure ähnliche rtige Körper, wie aus Nitrobenzol oder Anilin. So n Gemenge von *o-Mononitroanthrachinon* (5 Thln.), Gly- Thln.) und Salzsäure (15 Thln.) beim Erhitzen auf 140 nach der Extraction der Reactionsmasse mit Wasser krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol das *Anthra-* *inolin* $C_6H_4(CO)_2C_9H_5N$. In ähnlicher Weise erhält man *midoanthrachinon*, Acetaldehyd, Nitrobenzol und con-

onit. scientif. [3] **13**, 1127 (Patent).

centrirter Schwefelsäure das *Anthrachinonchinaldin* $C_6H_4(CO)_2$ $C_{10}H_7N$, aus *β-Amidoanthrachinonmonosulfosäure*, Acetaldehyd, Nitrobenzol und Schwefelsäure die *Anthrachinonchinaldinsulfosäure* u. s. w. Bei diesen Reactionen kann Glycerin oder Aldehyd durch Crotonaldehyd oder Aethylidenchlorid ersetzt werden. Die erhaltenen Körper sind in Alkohol lösliche *gelbe Farbstoffe* und können in wasserlösliche *Sulfosäuren* übergeführt werden.

E. Jacobsen (1) hat ein Patent genommen auf die Herstellung von *gelben Farbstoffen* durch Condensation zweier Moleküle *Chinolin-* oder *Pyridinbasen* resp. von *Chinaldinen* mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, Nitrophtalsäure oder Phtalimid mittelst Chlorzink (1 Mol.). Während bei Benutzung der Chinolin- resp. Pyridinbasen eine Schmelztemperatur von 200° genügt, ist bei den Chinaldinen eine solche von 250° erforderlich. Nach der in 5 bis 6 Stunden beendigten Reaction wird die Schmelze entweder mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei die Farbstoffe als unlöslich zurückbleiben, oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser die letzteren ausgefällt; durch Umkrystallisiren aus Eisessig können dieselben gereinigt werden. Zur Ueberführung dieser Farbstoffe in *Sulfosäuren* ist es am geeignetsten, dieselben mit Chlorsulfosäure auf 100° zu erhitzen und werden dieselben dann in üblicher Weise auf die Alkalisalze verarbeitet. Der Farbstoff aus *Leukolin* soll besonders schön sein und wie Pikrinsäure färben. — Zu Seinem Patente zur Darstellung *rother Farbstoffe* aus *Benzotrichlorid* und *Chinolin-* resp. *Pyridinbasen* (durch längeres Erwärmen gleicher Volumina der Substanzen auf 130°) (2) hat Derselbe ein Zusatzpatent genommen, laut welchem zur Herstellung ähnlicher Farbstoffe statt des Benzotrichlorids auch *Benzalchlorid*, Benzalbromid oder Benzalchlorobromid verwendet werden können. Die so erhaltenen Farbstoffe sind ähnlich aber nicht identisch mit den aus Benzotrichlorid erhaltenen und zeichnen sich vor Allem durch schwerere Löslichkeit in Wasser und geringere Krystallisationsfähigkeit aus. Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung : $C_6H_5CHCl_2 + 2RH = C_6H_5CHR_2 +$

(1) Dingl. pol. J. 250, 466. — (2) D. R. P. Nr. 19306 vom 14. Febr. 1882.

2 HCl, in welcher Gleichung RH eine Pyridin- oder Chinolinbase bedeutet. Die Farbstoffe werden mittelst Chlorsulfosäure oder rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren übergeführt, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Reines, nach dem Skraup'schen Verfahren (1) hergestelltes oder aus Cinchonin gewonnenes *Chinolin* giebt in ähnlicher Weise behandelt keinen violettrothen, gelb fluorescirenden Farbstoff, sondern einen *gelbrothen* mit *grüner Fluorescenz*; *Steinkohlentheer-Chinolin* giebt jedoch einen *violettrothen Farbstoff*, was auf seinen Gehalt an Chinaldin zurückzuführen ist. Reines Chinaldin verhält sich ähnlich wie reines Chinolin; ein Gemenge beider liefert jedoch den violettrothen Farbstoff; die Bildung dieses letzteren erfolgt daher wahrscheinlich nach folgender Gleichung : $C_6H_5CCl_3 + C_9H_7N + C_{10}H_9N = C_6H_5CCl{-}C_9H_6N{-}C_{10}H_8N + 2\,HCl$. Zur Herstellung solcher Farbstoffe können Chinolin durch Toluchinolin oder Dimethylchinolin, Chinaldin durch Methylchinaldin resp. Dimethylchinaldin vertreten werden. Da das Steinkohlentheerchinolin nur 20 bis 25 Proc. *Chinaldin* enthält, kann dasselbe mit letzterem versetzt werden, so dafs die Mischung auf 1 Mol. Chinolin 1 Mol. Chinaldin enthält. In ähnlicher Weise können auch die höher siedenden *Chinolinbasen* des Steinkohlentheers durch Chinaldinzusatz zur Farbstoffbildung geeigneter gemacht werden. — Durch Behandlung von Chinolin, gleichgültig welchen Ursprungs, mit nascirendem Wasserstoff erhält man *Hydrochinoline*, welche mit *Benzotrichlorid* condensirt *grüne Farbstoffe* liefern.

Nach einem weiteren Zusatzpatente (2) führt E. Jacobsen das *Cumidin* (3) in *Trimethylchinaldin* über und benutzt dieses letztere in analoger Weise zur Herstellung von *Farbstoffen*, wie oben angeführt wurde; statt Phtalsäure können in letzterem Falle auch gechlorte Phtalsäuren in Verwendung kommen.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (4) berichteten

(1) JB. f. 1881, 910. — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 916 (Patent). — (3) Vgl. oben S. 1806. — (4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 28.

über das *Cyanin* (1) aus *Chinolin*. Dieser Farbstoff bildet sich um so schwieriger aus dem Chinolin (der Chinabasen), je reiner dasselbe ist; ganz reines Chinolin liefert eine *violette Substanz*. Aus dem *Leukolin* entstehen, je nach dem Ursprung, *blaue* bis *violette Farbstoffe*. Synthetisches Chinolin giebt einen *fuchsinähnlichen Farbstoff*, aber kein Cyanin; wird ersteres jedoch mit $^1/_{20}$ *Lepidin* (aus Chinabasen) gemengt, so entsteht bei nachfolgender Behandlung ein *Harz*, das sich in Alkohol mit blauer Farbe löst. Dasselbe Verhalten zeigt *Leukolin* bei einem Zusatz von $^1/_{10}$ Lepidin. Sonach scheint die Cyaninbildung von der Gegenwart des Lepidins abhängig zu sein. — Dieselben haben ferner gefunden (2), dafs vollkommen reines *Chinolin* aus Chinabasen mit Jodamyl und Kaliumhydroxyd ein *rothes Harz* liefert, welches sich auch in Alkohol mit rother Farbe löst; somit scheint kein Unterschied zwischen diesem und dem synthetischen Chinolin zu sein. *Cyanin* entsteht aus einem Gemenge von Chinolin und *Lepidin* übrigens nicht nur mittelst Jodamyl, sondern auch mittelst anderer Alkylbromide oder *Chloride*, wie Methyläthylchlorid, Methyläthylbromid, Methyläthyljodid oder Benzylchlorid.

Die chemische Fabrik auf Actien vormals E. Schering (3) in Berlin hat ein Patent auf die Herstellung von *Chinaldinen*, *Oxy-*, *Methoxy-*, *Aethoxy-Chinaldinen* und ihren Reductionsproducten genommen. Die Patentvorschrift lehnt sich vollkommen den bereits bekannten Arbeiten von Döbner und v. Miller (4) an. Die Oxychinaldine werden aus den Sulfosäuren der Chinaldine durch Verschmelzen mit Aetznatron, oder aus den *Amidophenolen* erhalten. Die *Aether* der *Oxychinaldine* können aus diesen mittelst der Halogenalkyle oder aus den Aethern der *Amidophenole* gewonnen werden. Durch Reductionsmittel (am besten Zinn und Salzsäure) entstehen dann die entsprechenden *Oxyhydrochinaldine*. Die erhaltenen Körper bilden mit *Diazo-*

(1) JB. f. 1859, 758; f. 1860, 361, 735; f. 1862, 351. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 41. — (3) Ber. 1883, 2780 (Patent). — (4) JB. f. 1882, 1092; dieser JB. S. 1323 f.

benzolsalzen braune, mit *Benzotrichlorid grüne Farbstoffe*. Die Hydrobasen können ferner als *antiseptische* und *antipyretische* Mittel verwendet werden.

Nach einem von den Farbwerken zu Höchst genommenen Patente (1) erhält man *Methylchinolin* bei der Reduction von *o-Mononitrobenzylidenaceton* nach folgender Gleichung : $C_6H_4(NO_2)$-CH=CH-$COCH_3$ + 3 H_2 = 3 H_2O + C_6H_4=$C_3H_2(CH_3)N$. Das Methylchinolin besitzt den Siedepunkt 240°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und soll zur Herstellung von *Azofarbstoffen* dienen.

R. Möhlau (2) theilte ein neues Verfahren zur Herstellung von *Diazokörpern* aus primären aromatischen *Aminen* mit. Nach demselben wird das salpeters. Salz des Amins mit Zinkstaub und einer Mineralsäure behandelt, worauf nach folgender Gleichung der *Diazokörper* entstehen soll : $RNH_2 . HNO_3$ + Zn + 3 HCl = R-N_2Cl + $ZnCl_2$ + 3 H_2O. In die Lösung des *Nitrates* (15,5 : 500) wird langsam Zinkstaub (7 Thle.) und dann Salzsäure vom spec. Gewicht 1,16 (34 Thle.) oder Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 (27 Thle.) eingetragen und dafür gesorgt, dafs die Temperatur nicht weit über 0° steigt. Die Reaction ist allgemein gültig.

Nach einem Zusatzpatente (3) der Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp., können die in der rohen *β-Naphtolmonosulfosäure* enthaltenen isomeren Säuren (4) leicht durch Ueberführung in Azokörper getrennt werden. Die Säure von Schäffer (5) sowie die Verunreinigungen (wahrscheinlich auch Naphtolsulfosäuren) combiniren sich zuerst mit diazotirten Basen und können die erhaltenen Azokörper durch Aussalzen von der neuen Sulfosäure getrennt werden, welche letztere mit der *Diazoazobenzolmonosulfosäure* dann den *Croceïnscharlach* erzeugt.

Nach Dahl (6) lassen sich die von den *β-Naphtolsulfosäuren* abgeleiteten *Azofarbstoffe* durch ihre Aluminium-, Kalk-,

(1) Ber. 1883, 982 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 919 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 920 (Patent). — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1489. — (5) JB. f. 1869, 489. — (6) Monit. scientif. [3] **13**, 1116 (Patent).

Baryt- oder Strontiansalze trennen. So giebt der aus *α-Diazonaphtalinmonosulfosäure* und *β-Naphtol-α-monosulfosäure* erhaltene Farbstoff keinen Aluminiumlack, während der analoge, mit *β-Naphtol-β-monosulfosäure* erhaltene einen solchen unlöslichen liefert. Ebenso lassen sich die *Disulfosäuren* von den *Trisulfosäuren* trennen.

Derselbe (1) stellte *violette Farbstoffe* durch Combination der *Diazoazobenzoldisulfosäure* mit *β-Naphtylamin* in alkoholischer Lösung dar.

Zur Ueberführung d[illegible] *[illegible]phtolsulfosäuren* in die entsprechenden *Naphtyla[illegible]en* leitet man nach Landshoff (2) über die in ein[illegible]en Cylinder auf 200 bis 250° erhitzten Natriumsalze der [illegible] Ammoniakgas. Die Reaction geht ohne Anwendung v[illegible] vor sich und wird dieselbe durch folgende Gleichunge[illegible]chaulicht : $C_{10}H_6(OH)SO_3Na + NH_3 = C_{10}H_6(NH_2)S$[illegible] H_2O und ferner $C_{10}H_4[OH, (SO_3Na)_2] + NH_3 = C$[illegible] $(SO_3Na)_2] + H_2O$. Die erhaltenen Naphtylaminsulf[illegible]können in bekannter Weise auf *Azofarbstoffe* verarbeitet [illegible]n.

Nach L. Freund (3) erhält man durch Nitriren der α- oder β-Naphtalindisulfosäure oder ihres Gemenges und folgende Reduction der Mononitronaphtalindisulfosäure neue *Amidonaphtalindisulfosäuren*, welche in bekannter Weise entweder direct mit Diazokörpern, oder selbst diazotirt mit Aminen, Phenolen resp. deren Homologen, Sulfosäuren, Substitutionsproducten u. s. w. combinirt ponceaurothe, bordeauxrothe oder violette *Farbstoffe* liefern.

R. Meldola (4) stellte neue *Azofarbstoffe* aus Nitroamidoazokörpern durch Reduction, Diazotirung und Combinirung mit *Phenolen* dar, z. B. $NH_2C_6H_4-N_2-C_8H_8NH_2 + 2\,NaNO_2 + 4\,HCl = ClN_2C_6H_4-N_2-C_8H_8N_2Cl + 2\,NaCl + 4\,H_2O$, und $ClN_2C_6H_4-N_2-C_8H_8N_2Cl + 2\,C_{10}H_7ONa = HO-C_{10}H_6-N_2-C_6H_4-N_2C_8H_8-N_2-C_{10}H_6-OH + 2\,NaCl$.

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 331 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **13**, 701 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 918 (Patent). — (4) Chem. News **49**, 173.

Kuchler und Buff (1) stellten gelbe, rothe und braune *Azofarbstoffe* nach folgender Methode dar. *β-Naphtol* wird in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas bei Gegenwart von Chlorzink gesättigt und die erhaltenen Aether durch Erhitzen mit dem vierfachen Gewichte an Schwefelsäure (66° Bé.) auf 120° in Monosulfosäuren, durch Erhitzen mit derselben Menge und Qualität Schwefelsäure durch längere Zeit auf 130° in Disulfosäuren übergeführt. Diese Sulfosäuren der *β-Naphtoläther* geben dann mit *Diazokörpern* combinirt die Farbstoffe.

Die Direction des Vereins chemischer Fabriken zu Mannheim hat ein Patent (2) genommen auf die Herstellung von *Azofarbstoffen* mit Hülfe einer *α-Naphtolsulfosäure,* welche von der Schäffer'schen (3) verschieden ist. Diese Sulfosäure entsteht durch Einwirkung von schwach rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtol und ist mit einer früher von Piria aus Diazonaphtalinsulfosäure erhaltenen Säure identisch.

H. Baum (4) stellte eine homogene *β-Naphtoldisulfosäure* aus der Säure von Schäffer (5) dar, durch Behandeln derselben mit einem Gemenge von Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure. Das Gemenge der Substanzen wird fünf Stunden auf 160° erhitzt, schliefslich in viel Wasser gegossen und die saure Flüssigkeit partiell mit Kalkmilch übersättigt. Die erhaltene alkalische Lösung des Kalksalzes kann gleich zur Herstellung von ponceaurothen, bordeauxrothen und violetten *Farbstoffen* verwendet werden, indem man zu derselben die Salze der *Diazokörper* hinzufügt.

Nach Demselben (6) erhält man zwei *α-Naphtolmonosulfosäuren* durch Einwirkung von in Eisessig gelöstem Schwefelsäureanhydrid auf α-Naphtol. Die erhaltenen Säuren können durch ihre Natrium- oder Baryumsalze getrennt werden. Die-

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 924 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 563 (Patent). — (3) JB. f. 1869, 489. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 1121 (Patent). — (5) JB. f. 1869, 489. — (6) Monit. scientif. [3] **12**, 1122 (Patent).

selben werden in bekannter Weise mit Diazokörpern behufs Erzeugung von *Azofarbstoffen* combinirt.

Die Farbwerke zu Höchst (1) am Main stellen in analoger Weise, wie schon früher angegeben (2), jetzt auch aus *Diazoazoxylol* durch Combination mit den Natriumsalzen der *β-Naphtolsulfosäuren* bordeauxrothe *Tetraazofarbstoffe* her.

Nach R. Meldola (3) erhält man *blaue Farbstoffe* durch Reduction der aus Amidosulfosäuren des *Naphtalins* mittelst tertiärer Monamine erhaltenen *orangen*farbenen *Azofarbstoffe* mit Schwefelammonium [illegible] ısatz von etwas Zinkstaub bei 80 bis 90°, Abkühle[illegible] Oxydiren der angesäuerten Flüssigkeit mit Eisenchlor[illegible] entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorz[illegible] salzen und durch Filtration sowie wiederholtes Lösen [illegible] alzen von einem rothen Körper befreit.

R. Nietzki (4) ha[illegible] ingehende Untersuchung der *Farbstoffe* der *Safraninr*[illegible] ıen und über deren Resultate bis jetzt folgende [illegible] macht. Gestützt auf frühere Untersuchungen (5) oxydir[illegible] rschiedene Amine der aromatischen Reihe in neutraler Lösung mit Kaliumdichromat und erhielt safraninartige Farbstoffe (6), wenn Er *p-Phenylendiamin* oder ein nur in einer Amidogruppe substituirtes Paraphenylendiamin mit 1) 2 Mol. Anilin, o- oder m-Toluidin, 2) 1 Mol. Anilin, o- oder m-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin, 3) 1 Mol. Mono- oder Dimethylanilin und 1 Mol. eines primären Monamins beliebiger Stellung, der Oxydation in heifser Lösung unterwarf. Symmetrisches *Diäthyl-p-phenylendiamin* liefert keine derartigen Farbstoffe. Bei kalter Oxydation entstehen *blaue*, *grüne* oder *violette* Körper, welche sehr unbeständig sind und beim Erhitzen theilweise in *Safranine* übergehen. Ferner fand Nietzki, dafs das *p-Diamidodiphenylamin* (7) mit dem gleichen Mol. eines

(1) Ber. 1883, 981 (Patent). — (2) JB. f. 1880, 1385. — (3) Ber. 1883, 1399 (Patent). — (4) Ber. 1883, 464. — (5) JB. f. 1872, 679; f. 1877, 474, 508; f. 1879, 444; f. 1880, 544. — (6) Ueber Safranin siehe JB. f. 1880, 581; f. 1877, 504; f. 1872, 679. — (7) JB. f. 1878, 468.

primären Monamins von beliebiger Stellung zusammen oxydirt *Safranine* liefert; secundäre oder tertiäre Monamine geben jedoch mit diesem Körper keine solchen Farbstoffe. Zunächst untersuchte Er das schon von Witt (1) dargestellte *Phenosafranin*; dasselbe wird durch gemeinschaftliche Oxydation von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Paraphenylendiamin oder von gleichen Mol. Anilin und Paradiamidodiphenylamin erhalten und zeichnet sich durch die grofse Krystallisationsfähigkeit seiner Salze aus; das *Chlorhydrat* $C_{18}H_{16}N_4 . HCl$ bildet cantharidengrüne flache Nadeln, welche in kaltem und salzsäurehaltigen Wasser schwer, in heifsem Wasser dagegen leicht löslich sind, das *Nitrat* $C_{18}H_{16}N_4 . HNO_3$ krystallisirt noch schöner; das *Sulfat* bildet stahlblaue Nadeln, das *Platinchloriddoppelsalz* prachtvoll goldglänzende Blättchen. Phenosafranin wird durch concentrirte Schwefelsäure grün, durch verdünnte Schwefelsäure sowie durch Salzsäure blau gefärbt, welcher Farbenwechsel wahrscheinlich auf der Bildung verschiedener unbeständiger Salze beruht. Die einsäurigen Salze werden jedoch selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzt. Das *Diacetylderivat* von der Formel $C_{18}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2 . HCl$ bildet braune metallisch glänzende Blättchen. Bringt man eine salzsaure Lösung des *Phenosafranins* mit verdünnter Natriumnitritlösung zusammen, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, aus der mittelst Platinchlorid das *Platindoppelsalz*, mittelst Goldchlorid das in feinen grünlich grauen Nadeln krystallisirende *Goldchloriddoppelsalz* des *Diazokörpers* niedergeschlagen wird; letzteres, $C_{18}H_{15}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$, entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Stickstoff. Eine Lösung des Phenosafranins in concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser soweit verdünnt, dafs die Farbe eben in blaugrau umschlägt, hierauf mit Nitritlösung versetzt, giebt beim Verdünnen eine grün bleibende Lösung des wahrscheinlich entstandenen *zweimal diazotirten Phenosafranins*. *Diäthylsafranin* wurde in zwei *isomeren* Modificationen erhalten; die α-Verbindung entsteht bei der Oxydation von aus Nitrosodiäthylanilin hergestelltem *Diäthyl-p-phenylendiamin* mit

(1) Von O. N. Witt auf der Weltausstellung 1878 ausgestellt.

2 Mol. Anilin; sie bildet einen fuchsinrothen in grün schillernden Nadeln krystallisirenden Farbstoff; die *β-Verbindung* wird bei der gemeinschaftlichen Oxydation von 1 Mol. *p-Phenylendiamin*, 1 Mol. Diäthylanilin und 1 Mol. Anilin erhalten, und zeigt deren *Chlorhydrat* eine viel gröſsere Löslichkeit als das Chlorhydrat der *α*-Verbindung; die *Platinchloriddoppelsalze* entsprechen der Formel $[C_{18}H_{14}N_4(C_2H_5)_2HCl]_2 . PtCl_4$, die *Platinchloriddoppelsalze* der *Acetylderivate* der Formel $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)_2N_4(C_2H_3O)HCl]_2 . PtCl_4$; beide Modificationen des Diäthylsafranins werden mittelst salpetriger Säure in *Diazokörper* übergeführt, deren *Platindoppelsalze* die Formel $C_{18}H_{13}N_5(C_2H_5)_2Cl_2 . PtCl_4$ besitzen; grüne Diazoverbindungen konnten hier nicht erhalten werden. Durch gemeinschaftliche Oxydation gleicher Mol. *Diäthyl-p-Phenylendiamin*, Diäthylanilin und Anilin oder des *grünen Oxydationsproducts* aus den zwei erstgenannten Basen (1) mit salzsaurem Anilin erhält man das *Tetraäthylsafranin*; dasselbe bildet ein leicht lösliches *Chlorhydrat* und ein in schönen goldglänzenden Blättchen krystallisirendes schwer lösliches *Chlorzinkdoppelsalz*; das *Platindoppelsalz* besitzt die der Formel $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)_4N_4Cl]_2 . PtCl_4$ entsprechende Zusammensetzung; gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid ist das Tetraäthylsafranin ohne Einwirkung. — Sämmtliche durch Alkyle substituirten *Safranine* zeigen die „Küpenbildung". — Bei der Besprechung der Zwischenproducte der Safraninbildung bemerkte Nietzki, daſs zu demselben offenbar das *Toluylenblau* von Witt (2) und der von Bindschedler (3) aus *Dimethyl-p-Phenylendiamin* und Dimethylanilin dargestellte *grüne Farbstoff* gehört; das Chlorzinkdoppelsalz des letzteren führte Er in das *Jodür* $C_{16}H_{20}N_3J$ über, welches prachtvoll grüne Nadeln repräsentirt und in reinem Wasser leicht löslich ist; dem *Platindoppelsalz* kommt die Formel $C_{16}H_{21}Cl_2 . PtCl_4$ zu; demnach bildet sich dieser Farbstoff aus gleichen Mol. der Basen; durch Reduction des eben erwähnten Chlorzinkdoppelsalzes mit salzs. Zinnchlorürlösung konnte das in farblosen langen Nadeln krystallisirende *Chlorzinkdoppelsalz*

(1) JB. f. 1880, 581. — (2) JB. f. 1879, 1174. — (3) JB. f. 1880, 581.

der Leukobase $C_{16}H_{23}N_3Cl_2 . ZnCl_2$ erhalten werden. Diesem Körper liegt als Base ein *Tetramethyldiamidodiphenylamin* zu Grunde, während der *blaue* durch Oxydation von Anilin mit p-Phenylendiamin entstehende Körper von einem *Diamidodiphenylamin* derivirt. — Aus den nun folgenden theoretischen Betrachtungen geht hervor, dafs den *Safraninen* eine anologe Constitution zukomme, wie den Rosanilinen; erstere leiten sich von einem *Triphenylamin*, letztere von einem Triphenylmethan ab, und besitzt das *Chlorhydrat* des *Phenosafranins* die Constitutionsformel $(C_6H_4NH_2)_2{=}\overline{N{-}C_6H_4{-}N} . HCl$.

Nach P. J. Meyer (1) erhält man durch Erhitzen von primären aromatischen Basen mit zweifach halogenisirten Essigsäuren *Imesatine*, welche durch Kochen mit starken Säuren oder Basen in *Isatin* resp. substituirte Isatine und primäre Amine zerfallen. An Stelle der primären Basen können auch ihre Halogen- oder Alkylsubstitutionsproducte verwendet werden. Die Einwirkung der substituirten Essigsäure kann in Lösung oder trocken vorgenommen werden, immer aber ist das Verhältnifs von 1 Mol. der substituirten Säure zu 4 Mol. der Basen zu wählen. So liefert *Dichloressigsäure* und *Anilin Imesatin* resp. *Isatin* nach folgenden Gleichungen : $C_2H_2Cl_2O_2 + 4\,C_6H_5NH_2 = C_{14}H_{10}N_2O + 2\,C_6H_5NH_2 . HCl + H_2O + 2\,H$ und $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O = C_8H_5NO_2 + C_6H_5NH_2$; ebenso erhält man aus *Toluidin* das *Homologe* des Isatins nach den Gleichungen : $C_2H_2Cl_2O_2 + 4\,C_7H_7NH_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2\,C_7H_7NH_2 . HCl + H_2O + 2\,H$ und $C_{16}H_{14}N_2O + H_2O = C_9H_7NO_2 + C_7H_7NH_2$. Die erhaltenen Isatine sollen durch Chloriren und nachfolgende Reduction mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff in *Indigo* resp. dessen Substitutionsproducte übergeführt werden können.

Lembach und Schleicher (2) stellten einen *schwefelhaltigen Farbstoff* aus *Diäthylanilinazobenzol-p-sulfosäure* folgendermafsen dar. Die in bekannter Weise erhaltene Sulfosäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und Zinkstaub

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 698 (Patent). — (2) Ber. 1883, 1891 (Patent).

bis zur Entfärbung der Flüssigkeit eingetragen; die Lösung, welche die *Hydrazoverbindung* der Sulfosäure enthält, wird erwärmt, vom Zinkstaub abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt; beim nachfolgenden Oxydiren mit Eisenchlorid entsteht zuerst eine grüne, dann eine tiefblaue Färbung, und kann der Farbstoff mittelst Kochsalz unter Hinzufügen von Chlorzink ausgesalzen werden. Im Filtrat befindet sich neben *Sulfanilsäure* noch ein *violetter Farbstoff*. Der *blaue Farbstoff* stellt ein braunes in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar und färbt Seide, Wolle und Baumwolle grünblau.

Nach Dahl (1) erhält man durch Einwirkung von englischer oder rauchender Schwefelsäure sowie von dem Chloranhydride der Schwefelsäure auf *α-Naphtoläthyläther* eine *Disulfosäure* dieses Aethers, welche beim Nitriren mit Salpetersäure von 45° Bé. eine *Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure* liefert, die ein in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz bildet. Wolle und Seide sollen durch diesen Körper schön grüngelb gefärbt werden.

Ch. A. Seltzer (2) erhielt eine *Dinitronaphtolmonosulfosäure* nach folgendem Verfahren. 1 Thl. α-Naphtol wird in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (bestehend aus 3 Thln. einer 45 Proc. Anhydrid enthaltenden und 2 Thln. einer 66° Bé. starken Schwefelsäure) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur gelöst, hierauf abgekühlt und zur Lösung ein den 3 Thln. entsprechendes Gewicht von 45 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure hinzugefügt; die nach dem Eingiefsen in Eiswasser erhaltene Lösung der entstandenen *α-Naphtoldisulfosäure* wird mit einer äquivalenten Menge von salpetrigs. Natron versetzt und die Lösung mit Kalk neutralisirt. Aus der vom Gyps getrennten Flüssigkeit wird das Calciumsalz einer *Nitroso-α-naphtoldisulfosäure* gewonnen. Die *Salze* dieser Säure sind orangegelb gefärbt und dienen als *Farbstoffe*; die freie Säure ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 915 (Patent). — (2) Dingl. pol. J. **247**, 476.

:eaction und wird durch kochende Salpetersäure in die obige)initronaphtolmonosulfosäure übergeführt.

Nach Dahl in Barmen (1) geben die *Tri-* und *Tetrasulfoäuren* des *Phenylamidoazobenzols* rein gelbe *Farbstoffe*, die der Iomologen röthlichgelbe bis orange Töne; zu ihrer Darstellung eht man entweder vom Phenylamidoazobenzol selbst oder von essen Monosulfosäuren aus und behandelt diese Körper mit auchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder Schweelsäure und gepulvertem Natrium- resp. Kaliumpyrosulfat; die *{ali-* oder *Natronsalze* bilden die Handelsproducte. — Die 3adische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hat neuerdings uf die Darstellung von künstlichem *Indigo* (2) ein Patent genomıen; danach werden *Acetyl-o-amidoacetophenon* oder *Acetyl-omidophenylacetylen* entweder direct Bromdämpfen ausgesetzt oder iese Körper in Schwefelkohlenstofflösung bromirt und das erhaltene :romderivat unter Abkühlung in die 10- bis 20fache Menge oncentrirter Schwefelsäure eingetragen; nachdem die stürmische :romwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, wird mit Wasser erdünnt, das sich in farblosen Flocken ausscheidende Product geammelt und bei 50 bis 60° in kleinem Ueberschufs von verdünnter Iatronlauge gelöst; die tief gelbe klare alkalische Lösung läfst, n der Luft hingestellt, reichlich *Indigblau* fallen; die Opeationen der Bromirung und des Behandelns mit Schwefelsäure :önnen auch vereinigt, ebenso kann die Schwefelsäure auch durch ;alzsäure ersetzt werden. — Nach einem Patente der Farbwerke u Höchst tritt beim Nitriren des aus m-Xylol hergestellten *Toluylaldehydes* die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe in die Orhostellung; zur Herstellung dieses *m-Methyl-o-nitrobenzaldehydes* vird obiger Aldehyd in concentrirter Schwefelsäure gelöst und ınter Abkühlung ein Gemenge von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und 20 Thln. Schwefelsäure einfliefsen lassen; der eim Eingiefsen dieser Lösung in Eiswasser ölförmig sich abcheidende Nitroaldehyd wird mit Wasser und Sodalösung ge-

(1) Dingl. pol. J. **248**, 340, 382. — (2) JB. f. 1879, 478; f. 1880, 582; . 1881, 497, 1325; f. 1882, 1502.

waschen und mit Wasserdämpfen destillirt; danach bildet er ein gelbliches, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht lösliches Oel, welches mit Natriumdisulfit eine in schönen farblosen Blättchen krystallisirende Doppelverbindung giebt. Dieser Nitroaldehyd kann in bekannter Weise (1) mittelst Aceton, Aldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. und Natronlauge in *Methylindigo* übergeführt werden, welcher sich vom Indigblau nur durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. — Dieselben Farbwerke stellten ferner neue *Azofarbstoffe* durch Einwirkung der *Trisulfosäuren* des *β-Naphtols* auf diazotirte Basen dar; zur Herstellung der Trisulfosäuren des β-Naphtols wird letzteres (1 Thl.) in rauchender Schwefelsäure mit 20 Proc. Anhydridgehalt (4 bis 5 Thle.) gelöst und die Lösung so lange auf 140 bis 160° erwärmt bis eine genommene Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt eine rein grüne Fluorescenz zeigt und in alkalischer Lösung mit *Diazoxylol* erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert; in üblicher Weise wird dann das Natriumsalz hergestellt und dieses mit diazotirten Basen combinirt, wodurch gelbe, orange, rothe und blaurothe Farbstoffe erhalten werden können. — Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin stellt ein festes *Cumidin* durch Digestion von salzs. *Xylidin* mit Methylalkohol im Autoclaven bei 280° dar, reinigt es mittelst des schwer löslichen Nitrats und durch fractionirte Destillation der Base; die letztere schmilzt bei 62° und siedet bei 235 bis 236°; sie kann als solche oder in Form der leicht zu erhaltenden *Sulfosäure* diazotirt und danach mit Phenolen, Phenolsulfosäuren u. s. w. behufs Darstellung von Farbstoffen gepaart werden. Besonders die mittelst der *Naphtolsulfosäuren* erhaltenen *Farbstoffe* sollen schön sein.

A. Bernthsen (2) hat sich mit der Untersuchung des von Caro entdeckten *Methylenblau's* beschäftigt. Derselbe weist auf die Beziehungen dieses Farbstoffes zum Lauth'schen *Violett* (3) hin; Er hat das aus dem Handelsproduct, dem Chlor-

(1) JB. f. 1882, 1504. — (2) Ber. 1883, 1025, 2896. — (3) JB. f. 1876, 1185 f.

inkdoppelsalz der Farbbase, durch Jodkalium erhaltene *jodasserstoffs. Salz* derselben analysirt und gefunden, dafs es der 'ormel $C_{16}H_{18}N_4S . HJ$ oder $C_{32}H_{36}N_6S_2 . 2 HJ$ entspricht. Durch leduction des Methylenblau's mit Natriumhyposulfit wurde eine us Aether in langen Nadeln krystallisirende Leukobase, das *Methylenweifs*, $C_{16}H_{21}N_3S$ oder $C_{32}H_{40}N_6S_2$, erhalten, welche sich nethyliren läfst und eine *Acetylverbindung* von der Formel $C_{19}H_{23}N_3SJ_2$ liefert. Nach Seiner Ansicht leitet sich das Lauth'sche Violett von einem *Diamidothiodiphenylamin*, das Methylenblau von einem *Tetramethyldiamidothiodiphenylamin* ab. Es wurde *Thiodiphenylamin* $C_{12}H_9NS$ durch Erhitzen eines Gemisches von Diphenylamin und Schwefel (10 : 4) auf 250 bis 300° and nachfolgende Destillation des Reactionsproductes erhalten, welches mehrmals aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren war. Dieses Thiodiphenylamin bildet sich nach folgender Gleichung: $C_{12}H_{11}N + 2S = C_{12}H_9NS + H_2S$. Es krystallisirt in schwach gelb gefärbten glänzenden Blättern, ist in den verschiedenen rganischen Lösungsmitteln löslich, besizt einen Schmelzpunkt on 180° (uncorr.), einen Siedepunkt von 371° (uncorr.), die Dampfdichte 196,4 (ber. 199) und zeigt keine basischen Eigenchaften mehr. Durch Oxydationsmittel entstehen bald dunkelrüne, bald rothe Färbungen; in concentrirter kalter Schwefeläure löst es sich mit grünbrauner, in dünnen Schichten rosenothen Farbe auf, und wird aus dieser Lösung durch Wasser llmählich ein krystallinischer Niederschlag erzeugt. Als chaakteristische, sehr empfindliche *Reaction* wird angegeben: Zu iner mit einigen Tropfen Eisessig versetzten Probe werden inige Tropfen rauchender Salpetersäure zugesetzt, wodurch unter Rothfärbung Lösung eintritt; nach Zusatz von etwas Wasser vird das Ganze mit wenig salzs. Zinnchlorürlösung gekocht und aus der farblosen Flüssigkeit das Zinn durch Zink niedergeschlagen; nach Uebersättigen mit Ammoniak färbt sich soann die Flüssigkeit schon an der Luft intensiv violett, was nan rascher durch einen geringen Zusatz von Eisenchlorid zur ntzinnten Flüssigkeit bewerkstelligen kann. Aus dem *Thiodiphenylamin* wurde ferner die aus Alkohol in schönen farblosen

Prismen krystallisirende *Acetylverbindung* $C_{12}H_8NS(C_2H_3O)$, ferner das in langen Prismen krystallisirende bei 99,3° schmelzende *Methylthiodiphenylamin* $C_{12}H_8NS(CH_3)$ und das ebenfalls in langen Prismen krystallisirende, bei 102° schmelzende *Aethylthiodiphenylamin* $C_{12}H_8NS(C_2H_5)$ erhalten. Aus dem Methylthiodiphenylamin konnte ferner durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ein *Sulfon* $C_{13}H_{11}NSO_2$ dargestellt werden, welches bei oben angeführter Behandlung keine violette Färbung mehr giebt, wodurch die „Sulfidnatur" des Thiophenylamins bewiesen ist. — Auf dem bei der Reaction auf *Thiodiphenylamin* angegebenen Wege konnte ein Zinndoppelsalz einer Leukobase erhalten werden, deren Salze mit schwachen Oxydationsmitteln ein dem Lauth'schen Körper ganz analoges *Violett* (1) geben. — In ähnlicher Weise giebt das *Tetramethyldiamidodiphenylamin*, aus *Dimethylphenylengrün* (2) durch Reduction mit Schwefelwasserstoff dargestellt, beim Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und nachfolgendes Oxydiren mit Eisenchlorid *Methylenblau*.

R. Möhlau (3) hat gleichfalls durch Reduction von *Methylenblau* mit Zink und Salzsäure *Methylenweifs* (*Zinkchloriddoppelsalz* $= C_{16}H_{21}N_3S \cdot 2\,HCl \cdot ZnCl_2$) erhalten. Es gelang Demselben ferner, durch Behandlung von *salzs. Nitrosodimethylanilin* mit Dimethylanilin und concentrirter Salzsäure eine in Prismen krystallisirende *Base* $C_{16}H_{19}N_3$ vom Schmelzpunkt 215° zu erhalten, welche mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt *Methylenblau* lieferte (4); wird dabei als Reductionsmittel statt Schwefelwasserstoff Zink verwendet und dann direct oxydirt, so entsteht *Dimethylanilingrün*; die Base $C_{16}H_{19}N_3$ zerfällt demnach in letzter Weise behandelt erst nach folgender Gleichung : $C_{16}H_{19}N_3 + 2\,H_2 = C_8H_{12}N_2 + C_8H_{11}N$. Ferner

(1) Siehe auch Bernthsen, Monit. scientif. [3] **13**, 921 (Patent), woselbst auch der Bildung von *blauen Farbstoffen* aus dem Violett durch Methylirung oder Aethylirung Erwähnung geschieht. — (2) Siehe diesen JB. R. Nietzki S. 1814. — (3) Ber. 1883, 2728. — (4) D. R. P. Kl. XXII, Nr. 2722.

führte Möhlau auch das *Dimethylanilingrün* in anologer Weise wie Bernthsen (S. 1820) in *Methylenblau* über. Auf Grund dieser Versuche giebt Er Constitutionsformeln der erwähnten Körper an.

E. Erlenmeyer (1) beschäftigte Sich ebenfalls mit der Ermittelung der Constitution des *Methylenblaus* und hat dabei gleichfalls gefunden, dafs das Bindschedler'sche *Grün* (2) bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid Methylenblau liefert. Auch Erlenmeyer giebt für die verschiedenen hierhergehörigen Körper Constitutionsformeln an.

Zur Untersuchung von *Methylenblau* auf Beimengungen von Methylviolett, Fuchsin, Methylgrün, Neugrün, Malachitgrün, Alkaliblau u. s. w. verfährt man nach F. Storck und C. Benade (3) am besten derart, dafs man zu einer Lösung von Zinnchlorür (1 Thl. Salzsäure auf 1 Thl. Salz) das fragliche Product hinzusetzt, wodurch reines *Methylenblau* farblos, die Beimengungen mit Ausnahme des Alkaliblau's (welches unverändert bleibt) gelb in Lösung gehen; setzt man dann zu dieser *essigs. Natrium* (krystallisirtes) hinzu, so tritt die Farbe der Beimengung wieder zum Vorschein, während Methylenblau entfärbt bleibt. Verwendet man anfangs statt Salzsäure gleich Essigsäure und setzt einige Tropfen Chloroform zu, so nimmt letzteres die Färbung der Beimengung an, wenn die Verfälschung nicht mit Fuchsin vorgenommen wurde; im letzteren Falle verwendet man an Stelle des Chloroforms Aether, der das Fuchsin mit bekannter Farbe aufnimmt.

J. Lewinstein (4) gab eine Uebersicht über die Entwickelung der *Alizarinindustrie.*

Nach einem Patente (5) der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen kann man zur Ueberführung des *Alizarinblau's* in eine „wasserlösliche" Verbindung (6) an Stelle der Alkalidisulfite auch die Sulfite des Calciums, Baryums, Strontiums, Mag-

(1) Ber. 1883, 2857. — (2) JB. f. 1880, 581 f. — (3) Dingl. pol. J. **250**, 284 (Ausz.). — (4) Monit. scientif. [3] **13**, 841; Chem. Soc. Ind. J. 1883, 213. — (5) Ber. 1883, 1892 (Patent). [illegible]B. f. 1882, 1511.

nesiums, Zinks, Mangans, Aluminiums, Chroms und Eisens, sowie die Doppelsalze dieser Sulfite mit den Alkalisulfiten verwenden. Die Ueberführung in die lösliche Verbindung wird wesentlich durch Zusatz von Lösungsmitteln (10 bis 15 Proc.) des Alizarinblau's, z. B. Alkohol, Essigäther, Essigsäure u. s. w. beschleunigt. Durch Reductionsmittel wie Zinkstaub, hydroschweflige Säure oder Traubenzucker, bei Gegenwart von Alkali behandelt, liefert das Alizarinblau eine gelbbraune Lösung, aus der sich dasselbe bei Luftzutritt wieder ausscheidet. Säuert man jedoch die alkalische reducirte Flüssigkeit z. B. mit schwefliger Säure an, so fällt die *Leuko-* oder *Hydroverbindung* des *Alizarinblau's* aus und kann dieselbe, wie das Blau selbst, in eine in Wasser lösliche *Sulfitverbindung* übergeführt werden.

G. Saget (1) hat sich mit der Untersuchung des *Alizarinrothlackes* beschäftigt. Zu diesem Zwecke stellte Er zuerst Calciumalizarate und Aluminiumalizarat dar, um deren Eigenschaften zu prüfen. Wird *Alizarin* mit Kreide in Wasser gekocht, so entsteht ein lösliches *Calciumalizarat*, $C_{14}H_6O_4Ca . CaO$; in der Lösung dieses Salzes färbt sich ein mit Thonerde gebeizter Stoff roth an. Durch Umsetzung von Ammoniumalizarat mit Calciumacetat entsteht das *schwer lösliche* Calciumalizarat, $C_{14}H_{16}O_4Ca$; dieses löst sich in kaltem Wasser im Verhältnisse von 0,02 : 100 und wird so wie das erste Alizarat von Säuren zersetzt. Durch kohlens. Alkalien werden die Lösungen nicht getrübt, durch Aluminiumsalzlösungen jedoch entsteht ein Niederschlag. Das durch doppelte Umsetzung aus Ammoniumalizarat und Aluminiumchlorid erhaltene *Aluminiumalizarat* ist ein anfangs rother, beim Trocknen braun bis schwarz werdender unlöslicher Körper, der über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $Al_2(C_{14}H_6O_4)_3 . 8H_2O$ besitzt; beim Trocknen bei 100° decrepitiren die Theilchen und das Aluminiumalizarat verliert die 8 Mol. Wasser. Durch Säuren wird ferner das Aluminiumalizarat in seine Componenten zerlegt. — Aus dem nachfolgenden Kapitel über die Ausfärbung in Alizarin ist Folgendes

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 1086.

hervorzuheben. *Aluminiumbeizen* werden in destillirtem Wasser von *Alizarin* nicht angefärbt, wohl aber gelingt diefs beim Ausfärben unter 2 atm Druck. Bei Gegenwart von Kalk färbt sich mit Thonerde gebeizter Stoff rothbraun in Alizarin an. Der eigentliche *Rothlack* besitzt die Zusammensetzung $2(C_{14}H_6O_4Ca) . Al_2(C_{14}H_6O_4)_3$. Durch die Operationen des Avivirens wird überschüssiges Calciumalizarat entfernt, wodurch die schöne rothe Farbe des eigentlichen Rothlackes hervortritt. Beim Oelen und Dämpfen tritt kein Fettkörper in den Rothlack ein, sondern es befindet sich nach diesen Operationen ein solcher über dem Rothlack gelagert, den Glanz des letzteren erhöhend.

Quesneville (1) fand bei der Wiederholung der Versuche mit einer aus 1 Thl. Oel, 20 Thln. Ammoniak und 100 Thln. Wasser herzustellenden *sympathetischen Tinte*, dafs *Ammoniak* von 18 bis 20° Bé. selbst als solche Tinte wirkt. Schreibt man mit dieser Ammoniakflüssigkeit und trocknet an der Luft, so ist gar nichts sichtbar; tränkt man jedoch in Wasser, so tritt das Geschriebene deutlich sichtbar auf. Der Versuch kann einigemale wiederholt werden.

Photographie.

Im Chemischen Centralblatt (2) sind zwei Vorschriften über die Bereitung von *Bromjodsilbergelatine* (3) von Liesegang und Scolik angeführt.

C. Cros und A. Vergeraud (4) benutzten die leichte Reduction der Dichromate bei Gegenwart von organischen Substanzen, sowie die relative Unlöslichkeit des *chroms. Silbers* zur Erzeugung von directen positiven Bildern auf *Papier.* Ein entsprechendes Papier wird mit einer Lösung von 2 g saurem

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 1187. — (2) Chem. Centr. 1883, 555. — (3) Bromsilbergelatine siehe JB. f. 1882, 1516 f. — (4) Compt. rend. **96**, 254.

chroms. Ammonium, 15 g Traubenzucker und 100 g Wasser getränkt und dann getrocknet. Dieses präparirte Papier wird unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, bis die belichteten Stellen grau geworden sind, und führt man dasselbe sodann in eine mit 10 g Essigsäure versetzte Lösung von 1 g salpeters. Silber in 100 g Wasser ein. Das Bild tritt dann blutroth hervor. Wird über Feuer getrocknet, so bleibt dasselbe blutroth, beim Trocknen im Sonnenlicht dagegen wird es braun. Schwefelwasserstoff schwärzt das Bild, Bäder von schwefligs. Kupfer oder Kalium geben ein in [illegible] neutrales Schwarz.

Nach E. Banks [illegible] *Hydrochinon* neuerdings als *Entwickler* für *photograph*[illegible]wecke empfohlen. Dasselbe soll ein doppelt so starkes [illegible]kelungsvermögen besitzen als Pyrogallussäure; die Wirk[illegible] ferner allmählich, so dafs die Anwendung eines löslich[illegible]ids als Verzögerer unnöthig ist. 1 Thl. Hydrochinon s[illegible]hle. Pyrogallussäure ersetzen, und genügt in den meisten [illegible] eine Lösung von 1 Thl. des ersteren auf 480 Thle. Wass[illegible] mit einigen Tropfen concentrirter Sodalösung versetzt is[illegible]

W. Huggins (2) ist es gelungen eine Methode zu finden, täglich *photographische* Aufnahmen der *Sonnencorona* zu machen. Gestützt auf eine Beobachtung Schusters (3), dafs das Licht der Corona sehr reich an blauen und violetten Strahlen ist, benutzte Er als absorbirende Medien blaue Gläser, später eine Lösung von Kaliumpermanganat und liefs die durchgehenden Strahlen auf eine lichtempfindliche Platte wirken. Die erhaltenen Bilder sollen sehr scharf sein.

(1) Chem. Centr. 1883, 800 (Ausz.). — (2) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 409. — (3) Vgl. auch JB. f. 1878, 176.



Mineralogie.

Allgemeines.

H. C. Bolton (1) corrigirte und erweiterte Seine Tabellen (2) über die Zersetzlichkeit der *Mineralien* durch *Citronensäure*. *Datolith* ist schon in der Kälte zersetzbar und deshalb in der früher gegebenen Tabelle aus H nach D zu versetzen. Bolton fand ferner, daſs bei längerem Einwirken der Citronensäure in der Kälte die meisten Mineralien angegriffen werden und dehnt Seine Beobachtungen auf einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren aus. So sind die Ausdrücke „langsam zersetzt" auf wochen- bis monatelange Einwirkung, „sehr langsam zersetzt" auf jahrelange zu beziehen :

Schnell zersetzt : Carbonate, Phosphate, Chrysolith, Nephelin.

Langsam zersetzt : Serpentin, Augit, Hornblende, Labrador, Granat Epidot, Vesuvian, Eisenkies, Brauneisen, Magneteisen, Gyps (?).

Sehr langsam zersetzt : Orthoklas, Oligoklas, Albit (?), Biotit, Muscovit, Turmalin, Staurolith, Rotheisen.

Unzersetzt : Quarz, Korund, Spinell, Beryll, Fluſsspath, Schwerspath, Talk (?), Cyanit (?).

L. Dieulafait (3) weist im weiteren Verfolge Seiner (4) Studien über die Verbreitung einzelner Elemente *Zink* in vielen

(1) Chem. News **47**, 251. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1397. — (3) Compt. rend. **96**, 70. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 1398.

Dolomiten Frankreichs und der Schweiz nach, und zwar entstammten 42 Proben dem Muschelkalk, 28 der oberen Trias (darunter die von Saxon und Bex besonders reich), 27 dem Infralias (weniger reich als die übrigen Proben), 47 dem Jurasystem (mit stark wechselndem Gehalte). Ferner fand Derselbe in allen Dolomiten ohne Ausnahme *Ammoniak*, mitunter mehr als 1 g im cdm. — Eine spätere Arbeit (1) beschäftigt sich mit dem Nachweis von *Mangan* in 144 Dolomiten, während das Element in 42 Kalken vollkommen fehlte. Kleine, durch Erosion der Dolomite in Spalten derselben entstandene Absätze waren besonders reich an Mangan, zugleich aber auch an *Salpetersäure*, durch Oxydation des in den Dolomiten nachgewiesenen Ammoniaks entstanden. — Derselbe (2) wies ferner *Lithium* im Steinsalz, Gyps, den Thonen und Dolomiten von Bex, Schweiz, nach, *Strontium* im Gyps und *Borsäure* in der Mutterlauge vom gleichem Ort. — Derselbe (3) fand weiter den nach monatelangem Stehen gebildeten Absatz aus *Meerwasser* (Atlantischer Ocean, Indischer Ocean, Rothes Meer, Mittelmeer) reich an *Mangan* und betrachtet deshalb im Gegensatz zu Gümbel (4) den Gehalt an Mangan im Tiefseeschlamm (eine Probe aus 700 Meter Tiefe des Mittelmeeres ist nach Ihm sehr reich) als Product des directen Absatzes aus dem Meerwasser. Auf gleiche Weise erklärt Er den Gehalt an Mangan, den Er für 56 Proben französischer Kreiden nachwies und viel höher fand, als in 28 Marmorproben aus den Pyrenäen und in 17 italienischen Marmorarten. — L. Ricciardi (5) wies *Vanadin* in einigen italienischen Laven und älteren vulkanischen Gesteinen nach und zwar in folgenden Procentsätzen :

Vesuvlava	vom	Jahre	1868	0,0063	Proc.
"	"	"	1871	0,0075	"
"	"	"	1872	0,013	"
Vesuvasche	"	"	1872	0,0105	"
Vesuvlava	"	"	1881	0,0081	"

(1) Compt. rend. **96**, 125. — (2) Compt. rend. **96**, 452. — (3) Compt. rend. **96**, 718. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1293. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 259.

Aetnalava vom Jahre 1869	0,0102	Proc.
„ „ „ 1879	0,0034	„
Basalt von Pachino, Sicilien	0,006	„
„ „ den Cyclopeninseln	0,0084	„

Metalloïde.

O. A. Derby (1) kommt zu dem Schlusse, dafs die *Diamanten* Brasiliens auf zweierlei Lägerstätten vorkommen, einmal auf secundärer in einem Sandsteine, welcher in einzelnen Varitäten dem ächten „Gelenkquarz" sehr ähnlich ist, in anderen aber Uebergänge zu ächten Conglomeraten zeigt; sodann in einem rothen Thone (Barro der Arbeiter), welcher bei Behandlung mit Säuren Quarzkörner und Turmalinkrystalle zurückläfst und von Derby für das an Ort und Stelle entstandene Zersetzungsproduct eines Ganggesteines des ächten Itacolumits gehalten wird. Dieser, mit Glimmerschiefer wechsellagernd, ist älter als der dem Itacolumit ähnliche, aber mit Conglomeraten verknüpfte, oben erwähnte Sandstein und vermuthlich cambrisch, während Schichten, welche mit dem letzteren vermuthlich gleichalterig sind, silurische oder devonische Versteinerungen enthalten. — A. Liversidge (2) gab Nachricht über die *Diamanten*-vorkommnisse in Neusüdwales. Die ersten wurden 1851 im Reedy Greek bei Bathurst entdeckt, dann 1867 bei Mudgee in Begleitung von Gold, Granat, Holzzinn, Turmalin, Sapphir, Topas und Quarz, gewöhnlich in zugerundeten Krystallen, die 0, ∞O, mO, mOn, einmal auch $\frac{mO}{2}$ erkennen liefsen. Das spec. Gewicht betrug durchschnittlich 3,44. Aehnlich ist das Vorkommen von Bingera, wo die Diamanten ein mittleres spec. Gewicht von 3,42 haben. Als weitere Fundorte werden Bald

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 97 und **24**, 34; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 427. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **8**, 87.

Hill, Hill End und für ein Stück Bort mit dem spec. Gewicht 3,56 Bathurst angegeben.

Boussingault (1) analysirte einen *Graphit* von Karsoh (?):

C	H	O	N	Summe
97,87	0,37	1,70	0,06	100.

E. Divers und T. Shimidzu (2) untersuchten eine orangerothe, seki-rin-seki genannte Varietät des *Schwefels*, die sich mit gelbem an mehreren japanischen Fundstellen vulcanischen Schwefels vorfindet:

S [1])	Te	Se	As [2])	Mo	X [3])	Summe
99,76	0,17	0,06	0,01	Spur	Spur	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Bei Auflösung in Schwefelkohlenstoff bleibt das Arsen als Schwefelarsen zurück. — [3]) Erdige Verunreinigung.

Auch die gelbe Varietät enthält mitunter Spuren von Tellur und Selen.

Metalle.

F. Sandberger (3) gab an, dafs in dem körnigen Kalke von Auerbach an der Bergstrafse gediegen *Arsen* enthalten sei.

H. v. Foullon (4) beschrieb einen Fünfling von gediegenem *Kupfer* von Schneeberg, Sachsen. Die einzelnen Individuen sind nach Octaëderflächen mit einander verwachsen und füllen den ganzen Raum aus, da die kleine Klaffung von wenigen Graden, welche theoretisch übrig bleiben sollte, durch Ueberwallung zweier Individuen verschwunden ist.

Nach W. P. Blake (5) fand sich *Blei*, von Mennige incrustirt, in sphäroidischen Stücken von 3 bis 6 mm Durchmesser im derben Bleiglanz der Grube Jay Pould, Alturas County, Idaho.

E. Weifs (6) beschrieb ein dendritisches *Amalgam* von der Grube Friedrichssegen. Nach einer Analyse von Pufahl

(1) Compt. rend. **96**, 1456. — (2) Chem. News **48**, 284. — (3) Jahrb. Min. 1882, 157. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 30. — (5) Sill. Am. J. [3] **25**, 161; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 87. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 817.

enthält es neben einer Spur Kupfer 43,27 Proc. Hg und 56,70 Proc. Ag, der Formel $Ag_{12}Hg_5$ entsprechend. Das spec. Gewicht des mit Weifsbleierz verwachsenen Stückes beträgt 12,703 bei 17°.

H. v. Foullon (1) referirte über T. Egleston's Theorie der Bildung der *Gold*nuggets auf secundärer Lagerstätte. Gegen die Ansicht, das Gold der secundären Lagerstätten rühre von einer mechanischen Zertrümmerung von Gold führenden Gängen her, spricht der Reichthum der secundären Lagerstätten, welcher die Zerstörung ganz ungewöhnlicher Massen von Goldgängen voraussetzen würde, sodann die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des Ganggoldes und des Waschgoldes. Letzteres ist viel reiner als ersteres, wie folgende Zahlen beweisen : Nuggets von Balarat 99,25 Proc.; von Australien 96 bis 96,6 Proc. Gold; Ganggold von Californien 87,5 bis 88,5 Proc.; von Siebenbürgen 60 Proc.; von Nevada 33,3 bis 55,4 Proc. Gold. Die Bildung wird vielmehr auf Auslaugung goldhaltiger Gesteine zurückgeführt und die Löslichkeit des *Goldes* in Wasser, welches zugleich Chlor, Nitrate und Alkalien enthält, experimentell nachgewiesen. Gefällt wird das Gold nach Egleston's Annahme durch organische Substanz.

Arsenide. — Arsenosulfuride. — Sulfoantimonide. — Sulfobismuthide. — Einfache Sulfuride. — Sulfosalze.

F. A. Genth (2) analysirte *Kupfernickel*, der in runden, aus undeutlichen Krystallen zusammengesetzten Aggregaten einem körnigen Kalke beigemengt ist und sich zu Silver Cliff, Colorado, vorfindet :

As	Sb	S	Ni	Co	Fe	Cu	Summe	Spec. Gew.
46,81	2,24	2,52	44,76	1,70	0,60	1,59	100,22	7,314.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 72. — (2) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 9, 89.

M. W. Iles (1) untersuchte *Speiskobalt* von Gothic, Gunnison County, Colorado, wo sich derselbe auf einem wesentlich Kalkspath führenden Gange im Granit neben Kobaltblüthe, etwas Eisenkies und gediegenem Silber vorfindet. Die Analyse ergab :

Co	Fe	As	SiO_2	Pb	S	Bi	Cu	Summe
11,59	11,99	63,82	2,60	2,05	1,55	1,13	0,16	98,89.

Die Summirung ergiebt nur 94,89. — *F. N.*
Spuren von Ni und Ag.

W. Harres (2) giebt in einem Catalog der im körnigen Kalke von Auerbach an der Bergstraſse nachgewiesenen Mineralien folgende von Reinhardt ausgeführte Analyse eines in O und ∞O∞ . O krystallisirten *Speiskobalts* :

As	S	Co	Fe	Ni	Cu	Summe
67,31	1,82	18,49	8,59	1,24	2,55	100.

Harres ist geneigt, Sandberger's Angabe von *Glaukodot* (3) auf diesen Speiskobalt zu beziehen. F. Sandberger (4) bestätigt aber nach einer neuen Untersuchung die rhombische Natur der von Ihm als Glaukodot gedeuteten Kryställchen, läſst es aber offen, ob es sich um diesen oder um den rhombischen Speiskobalt, Seinen *Spathiopyrit*, handelt.

A. Arzruni und C. Baerwald (5) vervollständigen des Ersteren (6) Untersuchungen über den Zusammenhang der *Krystallform* mit der *chemischen Zusammensetzung* der nur Eisen enthaltenden *Arsenkiese*, frei von Nickel, Kobalt, Silber und Antimon. Nach den unten gegebenen Analysen und Messungen, die zum Theil der früheren Abhandlung entnommen wurden, kommen Sie zu dem Resultate, daſs zwischen der Brachydiagonale und dem Schwefelgehalte die Relation besteht, daſs einer Aenderung der ersteren um 0,00001 eine gleichsinnige des letzteren um 0,0236 Proc. entspricht und daſs die Auffassung einer isomorphen Mischung von FeS_2 und $FeAs_2$ unzulässig ist.

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 380; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 423. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1882, Referate 1, 189. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 1183. — (4) Jahrb. Min. 1882, **1**, 157. — (5) Zeitschr. Kryst. **7**, 337. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1204.

1. Saugerberg, Böhmen. — 2. Sala, Schweden. — 3. Joachimsthal. — Ehrenfriedersdorf.

	a	:	b	:	c	S	Fe
1.	0,67052	:	1	:	1,18473	18,29	35,05
2.	0,68066	:	1	:	1,19017	20,41	36,96
3.	0,68215	:	1	:	1,17183	20,52	36,53
4.	0,67811	:	1	:	1,19207	19,761	n. best.

A. Frenzel (1) analysirte den *Alloklas* von der Elisabeth-ube bei Oravicza von Neuem und erhielt Werthe, welche mit r von P. Groth angenommenen Formel (Co, Fe)(As, Bi)S besten übereinstimmen, wie ja auch die Krystallform des loklases mit derjenigen des Arsenkieses nahe verwandt ist. Ana-irt wurden übrigens nur derbe Massen, da die Krystalle zu nig Material gaben.

1a bis 6a Analysen. — 1b bis 6b dieselben nach Abzug des mechanisch gemengten Goldes.

	Bi	Cu	Co	Fe	As	S	Au	Summe
(gef.).	25,67	0,20	20,80	3,50	32,64	17,99	1,24	102,04
„	28,33	0,45	24,20	3,66	27,86	16,05	1,10	101,65
„	28,87 [1])	0,28	22,25	3,80	28,10	15,60	1,10	100
„	22,68	0,16	23,00	3,36	30,11	17,88	1,20	98,39
„	23,80	0,16	21,43	3,24	32,23	18,14	1,10	100,10
„	32,27	0,22	19,90	2,66	27,74	15,80	1,70	100,29
(corr.).	25,99	0,20	21,06	3,54	33,04	18,21	—	102,04
„	28,65	0,45	24,46	3,70	28,17	16,22	—	101,65
„	29,19 [1])	0,28	22,50	3,84	28,41	15,78	—	100
„	22,96	0,16	23,29	3,40	30,48	18,10	—	98,39
„	24,07	0,16	21,66	3,28	32,59	18,34	—	100,10
„	32,83	0,22	20,25	2,71	28,22	16,06	—	100,29.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Aufserdem Spuren von Ni und Zn. — Spec. Gew. = 6,23 bis 6,50.

C. Klein (2) fand, entgegen der gewöhnlichen Angabe, h welcher der *Ullmannit*, auffallender Weise trotz der engen rwandtschaft mit den Gliedern der Eisenkiesgruppe, geneigt-hig hemiedrisch sein soll, deutliche Combinationen von $O\infty . \infty O . \frac{\infty O2}{2}$, wie denn auch die Würfelflächen die vom

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 179. — (2) Jahrb. Min. 1883, **1**, 180.

Eisenkies bekannte Streifung, den Kanten parallel, zeigen. — P. Jannasch führte eine besonders sorgfältige Analyse des krystallographisch untersuchten Materials aus, welche ergab :

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel NiSbS.

	S	Sb	As	Ni	Co	Fe	Summe	Spec. Gew.
1.	14,02	57,43	Spur	27,82	0,65	0,03	99,95	6,803 bis 6,883
2.	15,10	57,55	—	27,35	—	—	100.	

Eine zweite Bestimmung ergab 27,78 Proc. Ni und 0,49 Proc. Co.

E. S. Dana (1) beschreibt japanischen *Antimonglanz* von besonderer Schönheit. An den bis 55 cm grofsen prismatischen Krystallen liefsen sich 70 verschiedene Formen gut messen, während bisher am Antimonglanz nur 45 Flächen bekannt waren, von denen 30 auch am japanischen Vorkommen nachgewiesen werden konnten. Hinderlich ist der Messung oft die Krümmung der Krystalle, die selbst nachträglich durch geringen Druck hervorgerufen werden kann. Berechnet wird das Achsenverhältnifs

$$a : b : c = 0,99257 : 1 : 1,01789; \infty P = 90^\circ 25,7'.$$

Als näherer Fundort wird Mount Kosang bei Seija, Insel Jaegimeken Kannaizu (Shikoku), Südjapan, angegeben.

O. Mügge (2) untersuchte die Gleitflächen am *Antimonglanz, Wismuthglanz* und *Auripigment*. OP ist Gleitfläche und die Verschiebung erfolgt senkrecht zur Fläche $\infty \breve{P} \infty$.

F. A. Genth (3) analysirte *Zinkblende*, die mit Prehnit (4) in den Hohlräumen des Magneteisens von Cornwall, Lebanon County, Pennsylvania, vorkommt :

	S	Zn	Co	Fe	Summe	Spec. Gew.
1.	32,69	66,47	0,84	0,38	99,88	4,083.
2.	33,06	66,96			100,02	

Derselbe (5) untersuchte ein Hüttenproduct von Argo, Colorado (Nr. 1), welches dem *Alisonit* mit der Formel $3 Cu_2S . PbS$, noch näher aber der Zusammensetzung $5 Cu_2S . 2 PbS$

(1) Sill. Am. J. [3] 26, 200; Zeitschr. Kryst. 9, 29. — (2) Jahrb. Min. 1883, 2, 13. — (3) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 9, 88. — (4) Siehe daselbst. — (5) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 9, 89.

Nr. 2) entspricht. An Formen liefsen sich O, bisweilen ∞O∞ und schwache Andeutungen von ∞O beobachten :

	S	Cu	Pb	Fe	Ag	Summe	Spec. Gew.
(gef.).	15,23	51,33	31,15	Spur	2,16	99,87	5,545
(ber.).	17,61	49,84	32,55	—	—	100	—

A. B. Griffiths (1) analysirte ein graues *Schwefelkupfer* aus dem nördlichen Neuschottland, wohl ein Gemenge von *Kupferglanz* und *Kupferindig*, denn die Analyse führt zu Cu_5S_4 :

S	Cu	Mn	MgO	CaO	Fe_2O_3 Al_2O_3	X[1])	Summe
,639	64,101	0,221	0,137	0,201	3,891	5,790	99,980.

[1]) Sand.

F. Sandberger (2) giebt als neuen Fundort für *Haarkies* Wolfach im Schwarzwalde an.

C. Bodewig (3) untersuchte *Magnetkiese*. Durch frisch destillirten Schwefelkohlenstoff wurde Schwefel aus der Probe von Bodenmais ausgezogen (0,1 bis 0,213 Proc.), während Schreibershau und Pallanza keinen Schwefel abgaben. Die unten gegebenen Analysen führen für Bodenmais und Schreibershau sehr genau zur Formel $Fe_{11}S_{12}$, Pallanza etwas weniger genau.

1. Bodenmais. — 2. Schreibershau, Schlesien. — 3. Migiandone, District Pallanza, Piemont; prismatische Krystalle, durch eine spitze hexagonale Pyramide horizontal gestreift. — 4. Werthe der Formel $Fe_{11}S_{12}$.

	S	Fe	Co	Cu
1 (gef.).	38,45	61,53	—	—
2 „	38,560	61,325	0,290	—
3 „	38,75	60,59	0,63	Spur
4 (ber.).	38,4275	61,5725	—	—

L. Fletcher (4) behandelt die Zwillingsgesetze des *Kupferkieses*, namentlich das von Haidinger als zweites formulirte: Zwillingsebene eine Fläche der Pyramide P∞, Verwachsungsebene senkrecht zur Zwillingsebene. Er macht auf Irrthümer aufmerksam, welche sich an die Haidinger'schen Publicationen angeschlossen haben und beschreibt zwei Krystalle, einen von

(1) Chem. News 47, 169. — (2) Jahrb. Min. 1883, 1, 194. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 174. — (4) Zeitschr. Kryst. 7, 321.

Freiberg und einen von den Pool mines bei Redruth, welche beide Verwachsungen nach dem Gesetze : Zwillingsebene P∞, Zusammensetzungsfläche parallel dazu darstellen, von denen aber der erstere starke Abweichungen von den gewöhnlich angegebenen Winkeln erkennen läfst, so Polkantenwinkel von P = 71°42′ anstatt 71°20′. Beide wurden von W. Flight analysirt, der die Abweichungen in der Zusammensetzung der ersten Probe auf mikroskopisch beigemengten Eisenkies zurückführt :

1. und 2. Freiberg. — 3. Redruth. — 4. Werthe der Formel $CuFeS_2$.

	S	As	Fe	Cu	X [1])	Summe
1 (gef.).	37,52	Spur	35,16	25,78	0,28	98,74
2 „	35,23 [2])	—	34,11	30,66	—	100
3 „	31,92	—	30,03	34,37	4,19	100,51
4 (ber.).	34,98	—	30,57	34,45	—	100.

[1]) Quarz. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

G. vom Rath (1) fand an einem besonders flächenreichen *Miargyrit*krystall von Bräunsdorf bei Freiberg die neuen Formen : $^6/_7 P ^6/_5$, $^6/_5 P 6$, $^9/_8 P 9$, $12 P 24$, $^8/_9 P ^8/_3$, $\infty P ^7/_2$.

A. Raimondi (2) nennt ein *Silberbleifahlerz* aus der Provinz Huaraz, Peru, *Malinowskit*. Das Mineral ist vorläufig nicht krystallisirt bekannt und kommt in äufserst fein vertheilten Partien in quarziger Gangmasse vor. Die Analysen ergaben :

1. Grube Llaccha. — 2. und 3. Grube Carpa.

	S	Sb	As	Cu	Ag	Pb	Fe	Zn	Summe	X [1])
1.	24,27	24,74	0,56	14,38	11,92	13,08	9,12	1,93	100	29,3
2.	22,67	25,36	1,46	14,38	10,26	8,91	10,59	6,37	100	56,3
3.	22,97	22,49	1,02	18,78	13,13	8,83	10,02	2,76	100	68,6.

[1]) Gangmasse, nach deren Abzug die obigen Analysenresultate erhalten wurden.

Spec. Gew. = 4,95.

A. Frenzel (3) vergiebt, nachdem Er früher (4) nachgewiesen hatte, dafs Hermann's *Rezbanyit* mit Cosalit identisch ist, diesen Namen an eine neue Mineralspecies von Rezbanya, ein Verfahren, welches übrigens nur zur Namensverwirrung bei-

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 25. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 680. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 5, 175. — (4) Vgl. JB. f. 1874, 1238.

[illegible] 7

[illegible]

n

n
it

n
r
n
n
n

t,

[illegible] und 2. *Spinell* als Umwandlungsproduct; 1. Carter Grube, Madison [illegible]nty, Nordcarolina; 2. Shimersville, Lehigh County, von G. M. Lawrence [illegible]irt; a Analyse, b Correctur nach Abzug des noch unveränderten Korunds, [illegible]chnung der Zusammensetzung. — 3. bis 10. *Feldspath* und *Glimmer* [illegible]mwandlungsproducte; 3. gelblicher oder bräunlicher *Oligoklas*, in welchem [illegible] letzten Reste des unzersetzten Korunds von Glimmer umrandet liegen; [illegible]ionville; 4. baryumhaltiger *Feldspath* mit Korundeinschlüssen; Gasthaus [illegible]ckhorse bei Media, Delaware County, Nordcarolina; 5. und 6. grobkörniges [illegible]menge von Muscovit (Nr. 6) und Albit (Nr. 5), beide durchspickt mit den Resten unzersetzten Korund's [1]); 7. *Damourit* von Belt's Bridge, Iredell County, Nordcarolina; mitunter ist etwas Turmalin beigemengt; analysirt von Fräulein M. T. Lewis; 8. *Damourit* v[illegible]en Localität, Korund umschliefsend, welcher seinerseits Granat einsc[illegible]on F. Prince analysirt; 9. grünlich-weifser *Glimmer*, eingebettet [illegible]nerschiefer, scharf hexagonal conturirt, umgiebt abgerundete h[illegible] Formen von Korund, in welchen Körner von Titaneisen [2]) liegen[illegible]adford, Coosa County, Alabama; [illegible] dichter *Glimmer*, dem äufser[illegible]en nach eher an Kalkstein, als an [illegible]nmer erinnernd, Product der [illegible]gen Umwandlung des Korunds von derselben Localität. — 11. [illegible]*argarit* als Umwandlungsproduct; 11. Hogback Grube, Jackson Cou[illegible]dcarolina; 12. und 13. Unionville, Pennsylvania; 12. möglichst rein[illegible]rit; 13. mit Muscovit gemengtes Material; 14. und 15. Hen[illegible]n Iredell County, Nordcarolina, 14. möglichst reines, 15. wenig[illegible] Material, letzteres von F. Julian analysirt. — 16. *Cyanit* als Umwan[illegible]product von Wilkes County, Nordcarolina, gewöhnlich schon zu Glimmer weiter umgewandelt; aus der von F. A. Genth jun. ausgeführten Analyse lassen sich 9,7 Proc. Cyanit, 59 Proc. Margarit, 29 Proc. Muscovit und 2,6 Proc. Quarz berechnen. — Für die Umwandlung zu *Zoisit* und *Fibrolith* werden neue Beispiele angeführt. — Die Analysen sind, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil angegeben ist, von F. A. Genth ausgeführt.

[1]) Die Analysen sind wohl sicher irrthümlich umgekehrt bezeichnet, Nr. 5 als Muscovit, Nr. 6 als Albit. F. N. — [2]) Siehe daselbst.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	NiO	ZnO	MgO	SiO_2	X [1])	Summe
1a (gef.).	66,02	1,33	11,81	0,09	0,33	0,22	19,13	0,24	1,15	100,32
1b (corr.).	66,74	1,34	11,94	0,09	0,33	0,22	19,34	—	—	100
2a (gef.).	56,42	13,17	22,95	—	—	—	4,94	2,62 [2])	—	100,10.

[1]) Korund. — [2]) TiO_2.

Spec. Gew. 1. = 3,751; 2. = 4,056.

	$MgAl_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$FeFe_2O_4$ [1])	$CuAl_2O_3$	$ZnAl_2O_3$	$NiAl_2O_4$	Summe
1c.	69,04	27,53	1,44	0,21	0,50	0,78	100
2c.	25,40	48,51	26,09	—	—	—	100 [2]).

[1]) Kein mechanisch beigemengtes Magneteisen, weil durch HCl nicht ausziehbar. — [2]) Nach Abzug von 24,16 Proc. Korund.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe	Sp. G.
3.	62,62	22,59	0,22	0,18	1,94	7,41	2,52	2,45	99,93	—
4.	58,42	23,14	0,18	0,35	3,13	3,68	7,06	1,54	100,06[2])	2,611
5.	65,52	22,25	Spur	—	1,96	9,54	0,53	0,22	100,02	2,640
6.	45,26	36,33	1,96	0,14	0,35	0,48	11,09	4,50	100,11	—
7.	45,96	38,22	0,61	—	0,37	0,74	9,21	4,89	100[3])	—
8.	44,03	40,16	Spur	—	3,14	1,42	6,66	5,04	100,45	—
9.	44,54	36,52	3,26	0,37	0,23	0,65	10,38	4,65	100,60	—
10.	45,00	36,08	2,73	0,72	1,01	1,35	7,79	4,68	99,36	—
11.	29,07	50,44	Spur	n. best.	11,63	n. best.	—	6,63	—	—
12.	34,10	47,38	0,34	0,17	9,20	1,14	2,34	4,43	99,64[4])	2,997
13.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	0,80	8,80	4,15	—	—
14.	32,55	48,87	0,60	0,23	10,48	2,38	0,43	4,34	99,88	3,004
15.	33,10	52,20	Spur	n. best.	8,44	2,59	—	4,85	101,18	—
16.	35,58	49,42	Spur	Spur	6,34	2,11	3,01	4,12	100,58	2,920.

[1]) Glühverlust. — [2]) Einschliefslich 2,56 Proc. BaO. — [3]) Umgerechnet nach Abzug von 3,51 Proc. Korund. — [4]) Einschliefslich 0,54 Proc. Korund.

Spuren von MnO in Nr. 3 und 4; von SrO in Nr. 4; von Li_2O in Nr. 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15.

A. Schmidt (1) bestimmte an besonders gut entwickelten *Eisenglanz*krystallen, welche F. Herbich in Amphibolandesit am südlichen Abhange des Kakukhegy im Hargitagebirge, Ungarn, aufgefunden hatte, das Achsenverhältnifs :

$$a : c = 1 : 1,367.$$

Eine von K. Jahn und M. Hassak ausgeführte Analyse ergab 70,27 Proc. Eisen und 29,43 Proc. Sauerstoff (Summe = 99,70). — C. Baerwald (2) mafs an einem *Eisenglanz* von Syssert, Ural, die nur selten vorkommende Fläche —R. Er fand —R : OR = 56°58′, während Kokscharow für den gleichen Winkel 57°37′4″ angiebt. — Nach E. Claassen (3) rühren polyedrische Eindrücke im Eisenglanz vom Lake Superior von ausgewittertem Eisenkies ($\infty O 2$) her. — F. Heddle (4) publicirt folgende Analysen schottischer Mineralien :

1. *Iserin* aus Triebsand zwischen dem See von Sandwood und dem atlantischen Ocean. — 2. *Magneteisen*, fast gänzlich in *Martit* umgewandelt,

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 547. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 173. — (3) Sill. Am. J. [3] **23**, 67. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 190, 191 und 192.

aus in Gneis aufsetzenden Granitgängen von Kean na Bin. — 3. *Martit* von der Nordwestküste der Insel Bute in abgerollten octaëdrischen Krystallen.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	SiO_2	TiO_2	Summe
1.	80,88	0,07	5,96	0,40	—	0,95	1,50	10,60	100,36
2.	89,63	—	4,24	0,3	0,9	2,69	1,9	0,5	100,16
3.	97,05	—	1,10	0,20	—	0,95	0,70	—	100.

Weiteres über *Martit* siehe unter Pseudomorphosen.

F. A. Genth (1) analysirte *Titaneisen* den frischen und zersetzten Korund (2) von Bradford, Coosa County, Alabama, theils überziehend, theils durchsetzend.

TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	Summe
17,62	3,73	67,36	11,14	0,27	0,41	100,53.

Weitere Untersuchungen über die chemische Constitution der *Titaneisen* vgl. diesen JB. unter Rutil.

W. J. Lewis (3) indentificirt ein mit dem Spargelstein von Jumilla, Spanien, vorkommendes Mineral mit Koch's *Pseudobrookit* (4) nach den Resultaten der krystallographischen Messungen und einer von H. Müller ausgeführten qualitativen Analyse. Die Formen ∞P, $\infty \bar{P} \infty$ und $^1/_8 \bar{P} \infty$ ergaben die krystallographischen Elemente :

$$a : b : c = 1 : 2{,}067 : 1{,}150.$$

Ueber einige Opal- und Chalcedonvarietäten siehe unter Geologie (Metamorphismus).

E. Reusch (5) beschrieb gewundene *Bergkrystalle* und stellte eine mit näherem mathematischen Detail gestützte Hypothese über die Bildungsweise derselben auf. — W. J. Lewis (6) maſs am *Quarz* die neuen Formen 23 R, $-\frac{8 P^8/_7}{4}$ l, $-\frac{^{11}/_2 P^{11}/_2}{4}$ l und $-\frac{^{11}/_6 P^{11}/_5}{4}$ l. — Nach W. E. Hidden (7) lieferte eine einzige Krystalldruse in Alexander County, Nordcarolina, gegen 500 kg

(1) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 9, 87. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1835 f. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 181. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1214. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 93. — (6) Zeitschr. Kryst. 7, 184. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 9, 80.

Quarz, darunter 200 kg gute Krystalle mit zahlreichen bis 60 mm grofsen Hohlräumen voll Wasser und etwas flüssiger Kohlensäure. — H. Böklen (1) publicirte optische Detailstudien am *Amethyst* und leitet aus ihnen Folgerungen hinsichtlich der Bildungsverhältnisse ab. — C. Ochsenius (2) erwähnte *Quarzite* von Utah. Eine Probe von Big Cottonwood enthält 96 Proc. Kieselsäure neben Kalk, Thon und Spuren von Eisenoxyd, eine solche von Bear River beim Mount Agassiz neben Thon und Eisenoxyd 98,5 Proc. Kieselsäure. Aufserdem reproducirte Er B. E. Brewster's vollständige Analyse des Quarzits von La Motte Peak, östlich vom Bear River Canon :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe
87,47	7,47	0,26	0,20	1,30	2,53	0,56	99,79.

[1]) Glühverlust.

A. Scacchi (3) beschrieb unter dem Namen *Granulin* theils hexagonale Blättchen, theils pulverige Massen, welche sich als Zersetzungsproducte auf Vesuvlaven gebildet haben und welche aufser Wasser (die Täfelchen 12,5 Proc., das Pulver 17,12 bis 17,87 Proc.) nur Kieselsäureanhydrid enthalten. Das spec. Gewicht des Pulvers ist 1,725 bis 1,738; nach dem Liegen an der Luft, wobei sich Luft abscheidet, 1,849; nach dem Glühen 2,204. Trotz des Wassergehaltes ist Scacchi geneigt, das Mineral dem *Tridymit* zuzurechnen.

W. Cross und W. F. Hillebrand (4) fanden an den *Zirkonen* von Pike's Peak, Colorado (5), die Flächen P, 3P, 3P3, ∞P, ∞P∞, $^{14}/_{25}$P und 0P und zwar letztere Fläche an mehr als 20 Exemplaren. Die Krystalle sind meist tief rothbraun, seltener rosenroth (mitunter grün gefleckt), honiggelb oder smaragdgrün. Das spec. Gewicht der durchsichtigsten Krystalle wurde zu 4,709 bei 21° bestimmt. Das Vorkommen wurde an der unten citirten Stelle des vorjährigen JB. besprochen. — A. Renard (6) beschrieb *Zirkon* als mikro-

(1) Jahrb. Min. 1883, **1**, 62. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 310. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 630. — (4) Sill. Am. J. [3] **24**, 284. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1543 und 1549. — (6) Belg. Acad. Bull. [3] **5**, 169.

skopischen Bestandtheil der Ganggesteine von Nil-St.-Vincent, Belgien. Vermittelst der Goldschmidt'schen Flüssigkeit gelang es 0,46 g des Minerals vom spec. Gewicht 4,4 zu gewinnen, deren Analyse 67,29 Proc. ZrO_2 und 32,56 Proc. SiO_2 (Summe 99,85) ergab.

A. v. Lasaulx (1) veröffentlichte Studien über die Mikrostructur des *Rutil* und dessen Umwandelung zu Titaneisen. Er wies nach, dafs es sich bei den nadelförmigen Prismen, mit denen die Rutile durchflochten sind, den sogenannten *Sageniten*, um Zwillingsverwachsunge[illegible]len beiden am Rutil bekannten Gesetzen handelt : Zwilli[illegible]e P∞ oder 3P∞. Die optische Untersuchung zeigt, [illegible] meisten Krystalle nicht einfache, sondern polysyntheti[illegible]illinge sind, deren einzelne Individuen aber auch dem [illegible]atischen Systeme angehören, da sich die beobachteten A[illegible]n auf die Existenz von Zwillingslamellen, die gegen d[illegible]chen Schnitt verschieden geneigt sind, zurückführen la[illegible]Als Objecte der Untersuchung der Umwandelung zu Tita[illegible] dienten Krystalle aus dem Gneisgranit des Golfes von[illegible]nes in Morbihan, Frankreich. Sie sind fast sämmtlich sogenannte Nigrine und lassen bei dem Durchschlagen alle Stadien der von aufsen nach innen fortschreitenden Umwandelung in Titaneisen mit einem mehr oder weniger grofsen Kern von unzersetztem Rutil erkennen. Es sind namentlich die Haarspalten der Spaltungsrichtung nach ∞P∞, weniger die nach ∞P, auf denen sich die Umwandelung zuerst abspielt. v. Lasaulx gab folgende Analysen :

1. und 2. Rutilkerne, ziemlich frei von umgewandelten Partien. — 3. Ein fast ganz in Titaneisen umgewandelter Krystall. — 4. Hülle um einen Rutilkern.

	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	Summe	Spec. Gew.
1.	97,22	2,83		—	—	100,05	4,173
2.	89,76	3,88	6,23	—	—	99,87	4,278
3.	76,10	5,40	17,35	Spur	Spur	98,85	4,463
4.	55,38	8,25	36,31	Spur	Spur	99,94	4,69.

(1) Zeitschr. Kryst. [illegible], 54.

Aus den Analysen wird gefolgert, dafs die Zufuhr wesentlich aus Eisenoxydul besteht, welches nach und nach in Eisenoxyd übergeht. Bei der theilweisen Umwandelung des Ferrotitanats in Ferrititanat wird Titansäure frei, welche Veranlassung zur Bildung von Titanit (v. Lasaulx's Titanomorphit) geben kann. Als letztes Zersetzungsproduct ist bei Vannes eine gelbliche, Titansäure, Eisen, Kalk, Kieselsäure und Wasser enthaltende Substanz zu beobachten. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der *Titaneisen* ist v. Lasaulx geneigt, zweierlei Species zu unterscheiden: 1) die ursprünglich rhomboedrisch krystallisirten, welchen bei der nachgewiesenen Isomorphie zwischen Eisenoxyd und Titanoxyd die Formel $(Fe, Ti)_2O_3$ zu geben ist und 2) die aus Rutil entstandenen, an Eisenoxyd immer reicher werdenden, deren Formel durch $m(FeTiO_3) . n Fe_2O_3$ auszudrücken ist. — Nach C. Baerwald's (1) Untersuchungen besitzen nur noch Rothkupfer, Rothgültig und Zinnober höhere Brechungsexponenten als *Rutil*, dieser also unter allen bei der Gesteinsbildung in Frage kommenden Mineralien die höchsten.

J. S. Diller (2) beschrieb *Anatas* als Zersetzungsproduct von Titanit aus stark umgewandeltem Amphibolgranit vom Dorfe Tavacly im Chigri-dagh-Gebirge der Landschaft Troja. Die Bestimmung des Minerals als Anatas wurde auf krystallographischem Wege und durch qualitative Analyse durchgeführt.

Ueber *Spinell* als Umwandelungsproduct des *Korunds* siehe daselbst (3).

A. Cathrein (4) beschreibt *Chrysoberyll (Alexandrit)* von der Tokowaia (5) in einfachen Krystallen, Juxtapositions- und Durchwachsungszwillingen, sowie in Drillingen. Das einzige Gesetz für alle Verwachsungen ist: Zwillingsebene $3\breve{P}\infty$. Die Messungen bestätigten die angenommenen Achsenverhältnisse.

P. D. Nikolajew (6) analysirte ein derbes *Magneteisen*, angeblich von Bjelojarsk, Ural, stammend:

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 167. — (2) Jahrb. Min. 1883, **1**, 187. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1835 f. — (4) Zeitschr. Kryst. **6**, 257. — (5) Vgl. JB. f. 1871, 1443; f. 1869, 1204. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 320.

Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	Summe	Spec. Gew.
67,85	3,31	27,37	1,64	100,17	5,114.

A. Gorgeu (1) erhielt krystallisirten *Hausmannit* durch mehrstündiges Erhitzen des Manganchlorürs in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre. Das Product besitzt ein spec. Gewicht = 4,80. Um das Gemenge mit Gangmasse (Schwerspath) ebenfalls künstlich nachzuahmen, genügt es dem Manganchlorür Baryumsulfat zuzusetzen, in welchem es bei Rothgluth löslich ist. Diese Löslichkeit der *Sulfate* in *Chloriden* wird in ein[illegible] itere[illegible] it (2) für $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $CaSO_4$ als zu löse[illegible] für $MnCl_2$, KCl, NaCl, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, sowie [illegible] als Lösungsmittel näher verfolgt. Beim Erka[illegible] h die Sulfate in Formen ab, deren Identität n[illegible] *tin* und *Anhydrit* durch E. Bertrand bewiesen wird. [illegible] eulafait (3) begleitet Gorgeu's Arbeiten mit Beme[illegible], welche sich in dem Hinweis zuspitzen, dafs die Art [illegible] se des Vorkommens der genannten Sulfate eine Ver[illegible] nerung der Experimente zur Erklärung natürlicher Bild[illegible] cesse nicht gestatte.

F. A. Genth und H. F. Keller (4) analysirten *Gahnit* in derben Bruchstücken von der Glimmergrube Deake, Mitchell County, Nordcarolina (Nr. 1), und in grofsen, aber schlechten Krystallen (O und O.∞O) von der Grube Cotopaxi, Chaffee County, Colorado (Nr. 2). Der Ueberschufs des ersteren an Thonerde (Nr. 3) läfst sich nicht durch die Annahme einer Beimengung von Korund erklären, da sich dieses Mineral auf der betreffenden Lagerstätte nicht vorfindet. Der Gahnit von der Cotopaxigrube wird von Adern eines weifsen (Nr. 5) und eines grünlichen, chloritähnlichen Minerals (Nr. 6) durchsetzt.

1. *Gahnit* von der Deakegrube. — 2. *Gahnit* von der Cotopaxigrube. — 3. Berechnung der Analyse Nr. 1. — 4. Berechnung der Analyse Nr. 2. — 5. Weifses Silicat aus Nr. 2. — 6. Dieselbe Analyse nach Abzug des Blei und Zink, die als Carbonate beigemengt sind, sowie des ebenfalls beigemengten Eisenoxyds. — 7. Chloritisches Silicat aus Nr. 2; die Analyse wurde

(1) Compt. rend. **96**, 1144. — (2) Compt. rend. **96**, 1734. — (3) Compt. rend. **97**, 51. — (4) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.

it nur 0,27 g ausgeführt. — 8. Werthe der Formel $H_{30}(Mg_{33/40}, Fe_{7/40})_{20}$ $l_6Si_{12}O_{88}$.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CuO	ZnO	MgO	Summe	Sp. G.
(gef.).	54,86	4,50	1,14	0,29	0,30	38,05	0,79	99,93	4,576
(gef.).	60,76	0,58	4,56	—	—	23,77	10,33	100	—

	$ZnAl_2O_4$	$CuAl_2O_4$	$Fe_2Al_2O_4$	$MnAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$FeFe_2O_4$	Al_2O_3	Summe
(ber.).	86,34	0,69	—	0,71	1,07	2,46	3,67	4,99	99,93
(ber.).	53,94	—	10,44	—	36,88	—	0,84	—	102,10.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	PbO	ZnO	MgO	X [1])	Summe
(gef.).	28,08	18,20	4,32	—	0,82	1,80	1,75	29,85	13,82	98,64
(corr.).	31,68	20,54	—	—	—	—	—	33,68	14,10	100
(gef.).	31,15	13,12	—	10,74	0,77	—	0,39	29,23	11,78	97,18 [2])
(ber.).	32,58	13,95	—	11,40	—	—	—	29,86	12,21	100.

[1]) Glühverlust. — [2]) Der Verlust vielleicht Alkalien.

H. v. Foullon (1) untersuchte das *Uranpecherz* von Stony 'oint, Mitchell County, Nordcarolina (2) und seine Verwitte- ungsproducte. Letztere bestehen aus einer orangenrothen ersten 'erwitterungsrinde und einer sich von dieser scharf abheben- en citronengelben weiteren Zersetzungsstufe. Erstere nennt . Foullon *Gummit* und rechnet außer den *Gummierzen* den *liasit* (3), den *Pittinit* (4) und den *Coracit* (5) hierher; die itronengelbe Substanz wird als *Uranophan* bezeichnet, welchem uch der *Uranotil* (6) beizuzählen ist. Für beide Mineralien 'ird der Gehalt an Silicium als charakteristisch angesehen und em Gummit die Formel $RU_3SiO_{12} . 6 H_2O$ gegeben. Die nalysen des Uranophans führen nur annähernd zu Genth's 'ormel (7), welche zu $CaU_2Si_2O_{11} . 6 H_2O$ vereinfacht wird. us der ausführlichen Beschreibung des Ganges der Analysen t zu entnehmen, daſs sich die Trennung von *Calcium* und *Iranoxyd* durch Schwefelammonium als unvollkommene Methode rwies, anstatt welcher wieder zur Trennung mittelst Schwefel- äure zurückgegriffen wurde.

1. Uranpecherz. — 2. und 3. Orangerothe Verwitterungsrinde von einem nd demselben Krystall entnommen. — 4. Dieselbe von einem zweiten Kry-

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 1. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1413 und 415. — (3) Vgl. JB. f. 1852, 851. — (4) Vgl. JB. f. 1859, 797. — (5) Vgl. B. f. 1849, 734. — (6) Vgl. JB. f. 1870, 1305. — (7) Vgl. JB. f. 1880, 1415.

stall. — 5. bis 7. Eliasit von Joachimsthal. — 8. Mittel der Analysen auf 100 reducirt. — 9. Werthe der Formel $RU_3SiO_{12} + 6H_2O$. — 10. und 11. Citronengelbes Verwitterungsproduct eines und desselben Krystalls. — 12. Dasselbe eines zweiten Krystalls. — 13. Werthe der Formel $CaU_2Si_2O_{11} + 6H_2O$.

	SiO_2	UO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	PbO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1 (gef.).	—	95,49 [1])	1,09	—	3,83	—	—	—	100,41
2 (gef.).	5,02	74,67	0,46	—	n. best.	1,06 [2])	3,38	9,80	94,39
3 (gef.).	5,03	74,92	0,36	—	5,51	1,01 [2])	3,01	9,91	99,75
4 (gef.).	5,04	74,50	1,06	—	4,69	0,92 [2])	3,04	9,94	99,19
5 (gef.).	4,92	63,38	[illegible]	[illegible]	[illegible],04	0,85	4,54	10,24	99,53
6 (gef.).	5,01	63,76	[illegible]	[illegible]	[illegible],44	0,82	4,36	9,41	98,19
7 (gef.).	4,63	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible],47	0,09	3,41	10,24	98,10
8 (corr.).	[illegible]	[illegible]	—	[illegible]		9,76 [3])		9,87	100
9 (ber.).	[illegible]	[illegible]	—	[illegible]		9,76 [3])		9,44	100
10 (gef.).	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	—	7,10	13,05	99,31
11 (gef.).	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	—	7,00	13,17	99,37
12 (gef.).	13,47	[illegible]	[illegible]	[illegible]	–	—	7,49	13,32	99,11
13 (ber.).	13,95	66,98	[illegible]	[illegible]	–	—	6,51	12,56	100.

[1]) Uranoxyd[illegible]). — [3]) RO.

C. Friedel (1) analysirte *Brucit*, in Serpentin eingewachsen, von Cogne, Valle d'Aosta :

1. Analyse. — 2. Dieselbe nach Abzug des Unlöslichen. — 3. Werthe der Formel H_2MgO_2.

	MgO	FeO	H_2O	X [1])	Summe
1 (gef.).	67,06	1,13	29,48	2,13	99,80
2 (corr.).	68,53	1,15	30,13	—	99,81
3 (ber.).	68,97	—	31,03	—	100.

[1]) Unlösliches, Kieselsäure u. s. w.

O. Lüdecke (2) beschrieb *Brucit*, welcher sich in Krystallen mit den Flächen $0P . \infty P$ als Kesselstein in einem Dampfkessel des Einigkeitsschachtes bei Zwickau gebildet hatte. Das Wasser enthielt in 100 Thln. :

$CaSO_4$	$CaSO_3$	$MgCl_2$	NaCl	Summe
0,089	0,083	0,182	0,021	0,375.

Aufserdem Spuren von Ammoniak und organischer Substanz, während Salpetersäure nicht nachgewiesen werden konnte.

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 278. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 502.

L. I. Igelström (1) beschreibt einen *manganhaltigen Brucit*, welcher in derben honiggelben bis braunrothen Massen mit anderen Manganmineralien auf Kalkspath zu Jakobsberg, Wermland, Schweden, vorkommt. Die Analyse ergab :

MgO	MnO	H_2O	Summe
57,81	14,16	28,00	99,97.

J. W. Mallet (2) publicirt die von W. C. Eustis ausgeführte Analyse eines *Hydrargillits (Gibbsits)* von Marianna, Provinz Minas Geraes, Brasilien. Das radialfaserige Mineral scheint Adern in Talkschiefer zu bilden und ist mit dunkelen, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel enthaltenden Incrustationen bedeckt :

Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
63,81	0,49	0,03	0,30	0,20	35,85	100,68	2,4.

Die Abwesenheit von Phosphorsäure wurde ausdrücklich constatirt.

St. Meunieur (3) erklärt die Bildung des *Bauxit* durch Einwirkung von Chloraluminium und Chloreisen, in Quellwasser gelöst, auf Kalksteine. Läfst man die betreffenden Lösungen Tropfen für Tropfen auf Kalkstein auffallen, so entsteht auch die den Bauxit charakterisirende pisolithische Structur. Wird das Chloraluminium durch Aluminiumsulfat ersetzt, so entsteht ein Gemenge von Bauxit, Gyps und flächenreiche tesserale Krystalle, die auf Thonerde, Kalk und Schwefelsäure reagiren, vielleicht eine Art Alaun.

F. Heddle (4) analysirte einen *Turgit* in meist hohlen kubischen Krystallen, vermuthlich Pseudomorphosen nach Eisenkies, von der schottischen Insel Kerrera, Argylshire :

Fe_2O_3	CaO	H_2O	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
86,59	0,82	5,56	7,69	100,66	3,534.

A. B. Griffiths (5) wies im *Brauneisenstein* von Casa Brauca, Odemira, Südportugal, Wolfram, Titan und Selen nach.

(1) Im Ausz. Sill. Am. J. [3] **24**, 232. — (2) Chem. News **48**, 98. — (3) Compt. rend. **96**, 1737 und **97**, 1444. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 192. — (5) Chem. News **47**, 169.

Haloïdsalze.

C. Schmidt (1) analysirte hellgraues, groſskrystallinisches, beim Lösen etwas Anhydrit hinterlassendes *Steinsalz* vom südlichen, auf chinesischem Gebiete liegenden Abhange des Ssajangebirges :

NaCl	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	H_2O	Summe
94,839	0,439	0,471	4,092	0,159	100.

B. Wittjen und H. Precht (2) finden die Ursache der blauen Färbung de[illegible]on Staſsfurt in der Existenz sehr kleiner, dünner, par[illegible]iger Hohlräume, mit Gas gefüllt, da alle Versuche ein[illegible]les Princip in Form von Beimengungen [illegible]uwe[illegible]e Resultate lieferten. Auch spielt sich z[illegible]sp[illegible]richt der blaugefärbten Stücke und der farblo[illegible]ferenz ab (2,141 resp. 2,143), welche auf das r[illegible]Hohlräumen im blauen Steinsalz hindeutet. — A. Be[illegible]e (3) erhielt aus an feuchter Luft zerflieſsendem Steins[illegible]gebildete *Steinsalz*würfelchen, die das Licht doppelt brach[illegible]. Auch Er (4) führt die Erscheinung auf molekulare Störungen secundärer Natur zurück, nicht auf Aufbau aus Subindividuen niederer Symmetrie in Mallard's Sinne.

P. Groth (5) publicirte eine umfassende Abhandlung über die *natürlichen Fluorverbindungen* und discutirte die sämmtlichen vorhandenen Analysen, besonders aber die von Brandl (6) mit von Ihm ausgesuchtem Materiale ausgeführten. Die Resulsate werden in der folgenden Uebersicht zusammengefaſst :

Gruppe der wasserhaltigen Fluoride :

Fluellit, $AlFl_3 . H_2O$; rhombisch ; a : b : c = 0,770 : 1 : 1,874.

Gruppe der wasserfreien Doppelfluoride :

Kryolith, 3 NaFl . $AlFl_3$; monoklin ; a : b : c = 0,9662 : 1 : 1,3882; ac = 89°49'.

(1) N. Petersb. Acad. Ber. 29, 486. — (2) Ber. 1883, 1454. — (3) Jahrb. Min. 1883, 1, 165. — (4) Vgl. diesen JB. unter Granat. — (5) Zeitschr. Kryst. 7, 375 und 457. — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1531.

Pachnolith, $(NaCa)Fl_3 . AlFl_3$; monoklin; a : b : c = 1,1626 : 1 : 1,5320; ac = 89°40′.

Chiolith, $5 NaFl . 3 AlFl_3$; quadratisch; a : c = 1 : 1,0418.

Prosopit, $CaFl_2 . Al_2(Fl, HO)_3$; monoklin; a : b : c = 1,318 : 1 : 0,5912; ac = 86°2′.

Gruppe der wasserhaltigen Doppelfluoride:

Thomsenolith, $(NaCa)Fl_3 . AlFl_3 . H_2O$; monoklin; a : b : c = 0,9959 : 1 : 1,0887; ac = 89°37½′.

Ralstonit, $(Na_2, Mg, Ca)Fl_6 . 8 AlFl_3 . 6 H_2O$; regulär.

Pachnolith ist hiernach ein Kryolith, in dessen Formel 2 Na durch 1 Ca ersetzt ist; *Thomsenolith* ist das Hydrat des Pachnoliths. Ferner ist zu bemerken, dafs im *Prosopit* immer ein Theil des Calciums durch Magnesium und Natrium ersetzt ist, wie im Thomsenolith ein Theil des Fluors durch Hydroxyl. *Arksutit* ist wahrscheinlich ein Gemenge von Kryolith mit Pachnolith, *Hagemannit* ein unreiner Thomsenolith und *Gearksutit* vielleicht nach der Formel $CaFl_2 . AlFl_3 . 2 H_2O$ zusammengesetzt mit Vertretung eines Theils des Fluors durch Hydroxyl.

Nach A. Scacchi (1) zeichnen sich die *Vulkane* der Campagna vor denen der Umgebung aus durch das massenhafte Vorkommen von *Fluoriden* (*Flufsspath* mit daraufsitzendem Magnesiumcalciumfluorid, dem *Nocerin*), begleitet von Glimmer und anderen Silicaten. Zurückgeführt wird die Bildung auf die Einwirkung von Siliciumfluoridemanationen auf sedimentäre Kalksteine.

F. J. P. van Calker (2) fügt den schon von Anderen beschriebenen Corresionsflächen 303 und ∞03 am *Flufsspathe* noch $^7/_2O^7/_2$ und $\infty O^7/_2$ bei. Ferner beschreibt Er an einem vermuthlich von Zinnwald oder Altenberg stammenden Flufsspathe eine eigenthümliche Kernbildung, dadurch entstanden, dafs sich um einen farblosen Mittelkrystall ($\infty O \infty . O$) violettes Pigment ablagerte und dann ein Mantel bildete, welcher von den Flächen O und $^{11}/_5O^{11}/_5$ begränzt ist.

N. von Kokscharow (3) erhielt beim Messen von *Pach-*

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 630. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 447. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 281.

*nolith*krystallen so wenig von den oben (1) gegebenen abweichende Winkel, dafs Er Seinen Berechnungen die Groth'schen Zahlen zu Grunde legt. Auch Des Cloizeaux (2) stellte Controlmessungen an und erhielt wenig differente Werthe, nämlich (umgerechnet auf die von Groth angewandte Achsenbezeichnung) :

$$a : b : c = 1,1635 : 1 : 1,5436 ; ac = 89^0 41'.$$

Beim Thomsenolith weichen dagegen Des Cloizeaux's Resultate etwas mehr von den von Groth nach J. Krenner's Messungen gegebenen ab. Sie führen zu den Achsenelementen:

$$a : b : c = 0,998741 : 1 : 1,0883; ac = 89^0 1'.$$

W. Flight (3) nennt ein nach der Formel $2 CaFl_2 . Al_2Fl_6 . 2 H_2O$ zusammengesetztes Mineral *Evigtokit*. Es kommt mit Eudialyt, Arfvedsonit, Columbit, Kryolith, Fergusonit, Sapphirin, Granat, Allanit auf der bekannten grönländischen Kryolithlagerstätte in Haufwerken, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, vor und enthält :

Al_2Fl_6	$CaFl_2$	NaFl	H_2O	Summe
49,87	43,66	0,76	5,71 [1])	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Nitrate. — Borate.

A. Raimondi (4) nimmt für die Entstehung der mächtigen *Salpeter*lager Perus ein Zusammenwirken von vulkanischer Thätigkeit und Meerwasser an; Sauerstoff und Stickstoff sollen sich unter Einwirkung der Electricität direct verbunden haben, zum Theil sei aber auch die Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden, welches seinerseits in Form von Exhala-

(1) Vgl. die S. 1846 citirte Groth'sche Arbeit. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 392. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 140. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 635.

tionen geliefert wurde; dem Meere entstammt das Natrium und die übrigen in den Salpeterlagern vorkommenden Stoffe, so namentlich noch das Brom und Jod; die Borsalze ihrerseits wurden wiederum durch Exhalationen geliefert. Als Analogien ähnlicher Processe in geologischer Gegenwart werden die kleinen Schlammvulkane (sogenannte Puchultisa) der Cordilleren in der Provinz Tarapaca angeführt, sowie das vulkanische Terrain an der Quelle des Flusses Loa, dessen Wasser etwas Borsäure, Ammoniak und Salpetersäure enthält. — Ueber die färbende Substanz der gelben Salpetervarietäten Peru's vgl. unter Chromate (Tarapacait).

N. H. Darton (1) fand *Hayesin* in einem den Bergen Hill, New Jersey, durchschneidenden Tunnel. Das Mineral kommt mit Datolith und Kalkspath in Hohlräumen des „Trapp“ vor, bildet bis 4 mm lange Nadeln und enthält aufser Spuren von Kieselsäure, Natron und Magnesia :

CaO	B_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
18,39	46,10	35,46	99,95	1,5 bis 1,7.

Nach A. Raimondi (2) gehört der peruanische Borax ausschliefslich zu der Species *Boronatrocalcit (Ulexit)* mit der Formel $Na_2B_4O_7 \,.\, 2\,CaB_4O_7 \,.\, 18\,H_2O$, während der Borocalcit überhaupt in Peru gar nicht vorkommt und für diesen nur Toscana (3) als Fundort übrig bleibt. Dieser enthält bekanntlich nur 4 Aeq. Wasser, während man für den Borocalcit aus Peru 6 Aeq. annahm. — A. Brun's (4) Analyse eines *Boronatrocalcits* aus Chile führt zu der ganz abweichenden Formel : $3\,Na_2B_4O_7 \,.\, 9\,Ca_3B_{14}O_{24} \,.\, 19\,H_2O$:

B_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
48,49 [1])	14,69	1,87	34,95	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

A. Damour (5) nennt ein neues nach der Formel $Al_2B_2O_6$ zusammengesetztes Borat *Jeremejewit.* Die Analyse ergab :

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 458; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 427. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 634. — (3) Vgl. dagegen die vorausgehende Arbeit. — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 390. — (5) Compt. rend. **96**, 675.

B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Summe	Spec. Gew.
40,19 [1])	55,03	4,08	0,70	100	3,28.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Das Mineral war von J. I. Eichwald am Berge Soktuj, einem Ausläufer der Adon-Tschilonkette, Ostsibirien, in Granitgrus aufgefunden und von P. von Jeremejew zuerst als Beryll beschrieben worden, wobei Derselbe darauf aufmerksam machte, dafs nur der Mantel optisch einachsig sei, der Kern der hexagonalen Säulen aber zweiachsig. M. Websky (1) fand nun durch optische und krystallographische Untersuchungen, dafs das Aeufsere wirklich hexagonale Formen sind, welche sich auf ein Achsensystem : a : c = 1 : 0,683581 beziehen lassen, das Innere aber aus einem rhombischen Drilling bestehe, dessen krystallographische Elemente sich an Hervorragungen über die Basis 0P der Prismen zu a : b : c = 0,5523 : 1 : 0,5434 bestimmen liefsen. Er nimmt bei den so einfachen Resultaten der Analyse eine Dimorphie der Substanz an und schlägt vor, den von Damour gegebenen Namen *Jeremejewit* auf den hexagonalen Mantel zu beschränken, den rhombischen Kern aber *Eichwaldit* zu nennen.

Carbonate.

F. Schalch (2) beschreibt *Strontianit* vom Bieleberg bei Wildenau unweit Schwarzenberg, sächsisches Erzgebirge. Das Mineral kommt auf Klüften und Spalten im Hangenden eines dolomitischen Kalkes vor, welcher seinerseits, reich an Tremolit und Glimmer, seltener gemengt mit Vesuvian, Pyroxen, Olivin, Blende, Magnetkies und Eisenkies einem Glimmerschiefer eingelagert ist.

1. *Strontianit*, analysirt von R. Sachsse. — 2. *Dolomitischer Kalkstein*, analysirt von Föhr.

(1) Berl. Acad. Ber. 1883, 671. — (2) Sitzungsber. Leipziger naturf. Ges. 1883, 76.

	$SrCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	FeO	X[1])	Y[2])	Summe
1.	90,01	9,99	—	—	—	—	—	100
2.	0,115	55,65	37,46	2,25	0,89	0,14	2,93	99,435.

[1]) Alkalien. — [2]) Unlöslicher Rückstand, reich an Glimmerschüppchen.

F. Hedde (1) fand einen als Strontianit bestimmten *Aragonit* von Leadhills zusammengesetzt aus :

$CaCO_3$	$SrCO_3$	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
96,43	1,73	0,59	1,10	0,34	100,19.

Leuze (2) beschrieb die württembergischen *Kalkspath*-vorkommnisse, namentlich einen sehr flächenreichen Krystall vom Bölle bei Owen. — A. Pichler (3) fand einen im Bruch weifsen, an der Oberfläche braunrothen *Kalkstein* aus den Kohlenschiefern vom Steinacherjoche, Tirol, zusammengesetzt aus :

Ca	Mg	Fe	C
30,41	15,25	8,34	40,93.

G. Trottarelli (4) analysirte mehrere *Kalksteine* aus der Umgebung von Terni, Italien.

1. *Tropfstein* aus einer Höhle, in unmittelbarer Nähe des berühmten Wasserfalles. — 2. *Kalkstein* liasischen Alters, nahe der Höhle, mit etwas Eisenkies und Kupferkies. — 3. Postpliocäner *Kalkstein* vom Berge dell' Ovo, 0,8 km von Terni entfernt; eingelagert ist ein Lignitflötz (5).

	CO_2	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe	MgO	CaO	K_2O	X[1])	H_2O[2])
1.	40,81	0,66	0,79	1,10	0,08	0,66	52,59	1,93	0,16	1,00
2.	33,14	6,98	0,20	0,77	0,06	0,33	43,13	0,02	1,51	0,11
3.	32,40	8,78	0,21	2,51	0,23	0,11	45,09	0,09	1,09	1,25.

[1]) Organische Substanz. — [2]) Bei 100°.

Aufserdem in Nr. 1 : 0,10 Mn ; 0,07 P_2O_5; Spuren von K_2O und Cl ; in Nr. 2 : 13,53 Quarzsand ; 0,05 Cu ; 0,08 P_2O_5 ; Spuren von Mn, Na_2O und Cl; in Nr. 3 : 0,13 P_2O_5 ; 8,05 Cl. Summen : 1. = 99,95; 2. = 99,91; 3. = 99,94.

O. Meyer (6) publicirte Aetzversuche am *Kalkspath*, welche theils den Einflufs der verschiedenen Aetzungsmittel, theils den-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 199. — (2) Württemb. Jahresh. **38**, 91 ; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 400. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 142. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 347 ; der Autor publicirt Seine Analysen mit fünfstelligen (!) Decimalen ; wir glaubten von einer Reproduction dieser werthlosen Rechenexempel absehen und uns auf die üblichen zwei Stellen beschränken zu können. *F. N.* — (5) Vgl. diesen JB. unter Organoïde. — (6) Jahrb. Min. 1883, **1**, 74.

jenigen der gleichen Aetzungsmittel auf die verschiedenen Flächen darthun sollen. Zu letzterem Zwecke unterwarf Er eine Kugel von isländischem Kalkspathe der Einwirkung von Essigsäure, wobei Er der Lage der Basis entsprechend grofse Dreiecke, in der des Rhomboëders Fünfecke, in der eines Gegenrhomboëders Rechtecke, in der eines spitzen Rhomboëders kleinere Dreiecke und in der der Säule Parallelogramme erhielt. Das Resultat nach 45 tägiger Einwirkung war ein mit gewölbten Flächen eingeschlossener Körper, einer Combination von Basis mit spitzem Rhomboëder nicht unähnlich. Bei Anwendung von Salzsäure erscheinen auf der Spaltungsfläche nicht Fünfecke, sondern rundliche Dreiecke, bei Anwendung eines Gemenges beider Säuren Figuren, welche sich den Figuren der im Gemenge vorherrschenden Säure mehr und mehr nähern. — G. Linck (1) empfahl zur Unterscheidung von *Kalkspath* und *Dolomit* im Dünnschliff die Anwendung einer Mischung von Ammoniumphosphat und verdünnter Essigsäure. Es bildet sich dann über den Dolomittheilen eine vor der Einwirkung der Essigsäure schützende Decke von Magnesiumammoniumphosphat, während die Kalkspathpartikeln angegriffen werden. Versuche ergaben, dafs noch ein Gehalt von 8 Proc. Magnesiumcarbonat vor dem Anätzen schützte. — O. Mügge (2) lieferte Untersuchungen über die Structurflächen (Gleit-, Bruch- und Zerreifsungsflächen) am *Kalkspath* und ihre Beziehungen zu der Zwillingsbildung. — G. Linck (3) machte darauf aufmerksam, dafs bei dem Herstellen von Dünnschliffen am *Kalkspath* die Zwillingsstreifung künstlich entstehen kann; dagegen scheint die Biegung ganzer Lamellensysteme immer natürlichen Ursprungs zu sein. *Magnesit* und *Normaldolomit* wurden niemals durch Schleifung gestreift.

C. Hintze (4) fand an einem dem zuckerförmigen Dolomit

(1) Ber. über die 16. Vers. d. Oberrh. geol. Vereins, 11. — (2) Jahrb. Min. 1883, **1**, 32; Nachtrag hierzu Jahrb. Min. 1883, **1**, 81; Berichtigung Jahrb. Min. 1883, **1**, 198. — (3) Jahrb. Min. 1883, **1**, 203. — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 438.

des Binnenthals aufgewachsenen *Dolomit*krystalle als vorwaltende Form $^4/_5$R; aufserdem OR, $^2/_5$R, $^3/_4$R, R, $-^4/_5$R, -2R und $^{19}/_{21}$R$^{19}/_{21}$. — F. J. Wiik (1) publicirte folgende zwei Analysen von *Dolomiten* :

1. Rauhalaks, von Nordblad analysirt. — 2. Kalkinmaa, Neder-Tornea, von Jansson und Bergström analysirt.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3		X [1])	Summe
1.	44,66	45,25	5,19		4,77	99,87.
	CO_2	CaO	MgO	FeO	X [1])	Summe
2.	44,97	29,41	19,19	1,52	4,43	99,52.

[1]) Unlöslich.

Einige *Magnesit*analysen siehe unter Geologie (Metamorphismus).

E. Claassen (2) fand einen *Eisenspath* von dem zu Michigan gehörigen Ufer des Lake Superior zusammengesetzt aus :

FeO	CaO	MgO	CO_2	Summe;	$FeCO_3$: $CaCO_3$: $MgCO_3$
41,115	15,883	2,567	40,428	99,993.	9 : 4,5 : 1.

Spur von Mn.

Die lichtgrünen, an der Luft sich bräunenden Rhomboëder oder krystallinischen Krusten des Minerals sitzen theils direct auf Rotheisenstein auf, theils auf einem diesen bedeckenden Kalkspath.

A. Raimondi (3) beschreibt unter dem Namen *Cuprocalcit* eine mit Malachit in Kalkstein in der Provinz Ica, Peru, vorkommende Substanz, deren spec. Selbstständigkeit noch zweifelhaft ist; möglicher Weise handelt es sich, wie C. Hintze in dem unten citirten Referate hervorhebt, um ein Gemenge von Kalkspath und Ziegelerz. Die Analyse ergab :

CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cu_2O	MgO	CaO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
24,00	0,30	0,20	0,60	50,45	0,97	20,16	3,20	99,88	3,90.

A. Brezina (4) mafs an einem neuen Vorkommen des *Uranothallit (Urancalciumcarbonat)* (5) von Joachimsthal die

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 111. — (2) Sill. Am. J. [3] **23**, 325. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 630. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 269. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1537.

Ein anderes, von Ihm selbst zuerst als Botryogen bestimmtes Mineral aus Persien erwies sich als *Römerit*, welcher aber nicht, wie Grailich (1) angiebt, monoklin, sondern triklin ist mit folgenden krystallographischen Elementen :

a : b : c = 0,8791 : 1 : 0,8475; ab = 85°18'; ac = 102°17'; bc = 89°44'.

Die Analyse des schwedischen Minerals ergab :

SO_3	FeO	MgO	Al_2O_3	H_2O	Summe
31,57	7,25	9,05	1,64	50,49 [1])	100.

[1]) Aus der Differenz.

W. Semmons (2) publicirte eine von H. T. Mannington ausgeführte Analyse des *Brochantit* von Pisco, Peru :

SO_3	CO_2	Al_2O_3	CuO	FeO	ZnO	Cl	H_2O	X [1])	Summe	Sp. Gew.
18,10	2,20	4,95	61,21	0,33	1,50	0,99	8,90	1,82	100	3,32.

[1]) SiO_2 und andere Beimengungen.

C. O. Trechmann's Messungen an den nadelförmigen Krystallen ergaben genügende Uebereinstimmung mit den von Kokscharow berechneten Zahlen.

A. Weisbach (3) fand ein *Kupfersulfat* als grünen, unter dem Mikroskop zu nadelförmigen Krystallen sich auflösenden Anflug auf Porcellanjaspis des Heinrichsschachtes, im Bereich des bekannten, jetzt erloschenen Steinkohlenbrandes von Planitz bei Zwickau. Die unten gegebenen, von C. C. Winkler ausgeführten Analysen führen nach Abzug einer mikroskopisch nachweisbaren Beimengung von Gyps und Anhydrit auf die Formel $Cu_5S_2O_{11} . 6 H_2O$. Hiernach ist das Mineral dem *Herrngrundit* nahe verwandt, wenn nicht mit ihm identisch. Auch einige an den mikroskopischen Krystallen vorgenommene Messungen weisen auf Herrngrundit hin.

1. bis 3. Analysen. — 4. Werthe der Formel.

	SO_3	$Fe_2O_3Al_2O_3$	CuO	CaO	H_2O [1])	Summe
1 (gef.).	24,43	0,35	56,81	0,56	17,85	100
2 (gef.).	28,55	0,85	46,18	6,72	17,70	100
3 (gef.).	28,91	0,83	46,58	7,06	16,62	100
4 (ber.).	24,07	—	59,69	—	16,24	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Vgl. JB. f. 1858, 780. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 201. — (3) Jahrb. Min. 1883, 2, 120.

P. W. von Jeremejew (1) bestimmte aus zahlreichen Messungen am *Caledonit* von der Grube Preobrazenskoj im Hüttendistrict Berjosowsk, Ural, folgende Achsenelemente :

$$a : b : c = 1{,}089562 : 1 : 1{,}577254;\ ac = 89^{0}22'.$$

Derselbe (2) behandelte den *Linarit* von Berjosowsk, welcher Fundort bisher als zweifelhaft galt. Die unvollkommenen Krystalle liefsen nur wenige Messungen zu, welche aber die Identität mit Linarit unzweifelhaft ergaben. — P. Dudgeon (3) fand *Linarit* in den Hohlräumen einer Schlacke bei der Farm Martingarth, Kirchspiel Troqueer, Dumfries, wo vermuthlich zu Römerzeiten Hüttenprocesse vorgenommen worden waren.

E. Bertrand und A. Des Cloizeaux (4) beschreiben unter dem Namen *Serpierit* ein neues Mineral auf Spalten eines Zinkerzganges von Laurium. Nach A. Damour's qualitativer Analyse ist das blau gefärbte Mineral ein basisches Zinkkupfersulfathydrat und wird noch von mindestens zwei specifisch selbstständigen, wegen Geringfügigkeit des Materials aber nicht näher untersuchten Sulfaten derselben Basen begleitet. Die krystallographischen Elemente der rhombischen Formen, von denen ∞P, $0P$, P, ${}^{2}/_{3}\bar{P}\infty$ fünf brachydiagonale Pyramiden und $\infty\breve{P}\infty$ (?) nachgewiesen werden konnten, wurden zu

$$a : b : c = 0{,}8586 : 1 : 1{,}3637$$

bestimmt.

P. W. von Jeremejew (5) bestimmte an Krystallen des *Alunit* die neuen Formen ${}^{3}/_{4}P$, ${}^{7}/_{9}P$, ∞P, $\infty P2$. Die linsenförmigen, vorwaltend durch ${}^{1}/_{64}P$, seltener durch ${}^{7}/_{9}P$ gebildeten Krystalle, liegen in einem tertiären Thon, welcher mit 2 bis 3 Proc. Magnesiumalaun imprägnirt ist, besitzen einen durch Eisen braunroth gefärbten Kern und haben ein spec. Gewicht von 2,5935. Der Fundort ist die Umgebung des russischen

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 202. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 204. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 202. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 298. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 636.

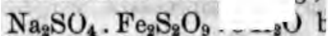
Grenzortes Hadji-Kan, 24 km nordöstlich von der Stadt Kelif an der Amu-Darja, Buchara.

Nach A. Raimondi (1) ist ein von Ihm *Sideronatrit* genanntes, vermuthlich monoklin krystallisirendes Mineral von der Grube San Simon bei Huantajaya, Provinz Tarapaca, Peru, wie folgt, zusammengesetzt :

SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	H_2O	NaCl	X[1]	Summe	Spec. Gew.
43,26	21,60	15,59	15,35	1,06	3,20	100,06	2,153.

[1]) Erdige Beimengungen.

Betrachtet man d[illegible] ausziehbare Chlornatrium als mechanische Beim[illegible] die Substanz auf die Formel $Na_2SO_4 . Fe_2S_2O_9$. [illegible] [illegible]r.



J. W. Mallet (2) p[illegible] die von T. P. Lippitt ausgeführte Analyse eines [illegible] grünlichweifsen biegsamen Fäden vorkommenden *S*[illegible] Tebeji, Mexico :

SO_4	Al	Fe[1])	[illegible]a	[illegible]	Summe	Spec. Gewicht.
41,59	4,92	7,81	0,52	[illegible]	98,44	1,89.

[1]) Nur als [illegible]nden.

Nach Abzug einer kleinen Menge verunreinigden Gypses führt diese Analyse zur Formel $Fe_3Al_4S_9O_{36} . 5 H_2O$. — C. Schmidt (3) analysirte zwei Gemenge von efflorescirenden *Sulfaten*. Das eine, eine sogenannte Steinbutter, von dem Volke als Mittel gegen Augenleiden benutzt, stammt vom Flusse Tschulüm, einem Nebenflusse des Obi, russisch Asien (Nr. 1), das andere (Nr. 2) wird als Alaun bezeichnet und stammt vom Flüfschen Ssewaglikon, welches sich in den Jenissei ergiefst. Das erstere sickert aus Spalten des Kohlenkalkes aus, das letztere bildet Incrustationen über Thonschieferbruchstücken. Die Resultate der Analysen lassen sich beziehen auf Gemenge von :

	1.	2.
Gyps	46,4	0,6
Schönit, $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6 H_2O$.	1,3	0,04

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 633. — (2) Chem. News **48**, 98. — (3) N. Petersb. Acad. Ber. **28**, 489 und 491.

	1.	2.
$Na_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$ . . .	0,4	1,0
Bittersalz	1,3	6,2
Eisenaluminiumsulfat . . .	14,6	78,8
Eisenphosphat, $Fe_2P_2O_8$ . . .	0,4	—
Thon, in Nr. 2 Thonschiefersplitter	35,6	13,4

as Eisenaluminiumsulfat ist in Nr. 1 ungefähr nach der For-el $3(Fe_2O_3 . Al_2O_3) . 2SO_3 . 6H_2O$ zusammengesetzt; in Nr. 2 fst es sich als ein Gemenge von Halotrichit und Stipticit be-achten.

M. Hohagen (1) führte die Analyse eines von C. Ochse-ius an der Südseite des Spanisch Fork Canon, Utah, gesam-elten *Sulfats* aus:

SO_3	Al_2O_3	MnO	MgO	Na_2O	H_2O	X [1])	Summe
33,785	12,291	1,415	0,935	9,904	39,652	1,786	99,768.

[1]) Unlöslich.

A. Liversidge (2) untersuchte zwei Proben *Alunogen* (*Keramohalit*) aus der Gegend von Wallerawang, Neusüdwales:

SO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	X [1])	Summe
34,63	15,20	—	—	0,93	0,34	47,59	1,08	99,77
33,06	13,11	3,73	0,80	—	—	47,39 [2])	1,91	100.

[1]) Unlöslich. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

A. Raimondi (3) nennt *Werthemannit* eine weiße, pul-erige Substanz, welche in dem Thonlager von Santa Lucia bei hachapoyas, Peru, vorkommt und ungefähr der Formel Al_2SO_6 . H_2O entspricht. Die Analyse ergab:

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
34,50	45,00	1,25	19,25	100	2,80.

Chromate, Molybdate, Wolframate.

Nach A. Raimondi (4) kommt die von Ihm *Tarapa-cit* (5) genannte färbende Substanz des gelben Salpeters in

(1) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 364. — (2) Zeitschr. Kryst. **8**, 88. —) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 634. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 5. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1368.

kleinen eigelben Partien in dem Salpeter vor, übrigens in so minimalen Mengen, daſs es nur qualitativ gelang, die chemische Constitution *(Kaliumchromat)* nachzuweisen.

C. Baerwald (1) fand im *Rothbleierz* von Berjosowsk 68,82 Proc. PbO (ber. : 68,93) und 31,16 Proc. CrO_3 (ber. : 31,07); Summe = 99,98. Die optische Untersuchung ergab, daſs die optische Achsenebene der Symmetrieebene vollkommen und die eine Mittellinie der Vertikalachse fast genau parallel liegt.

P. Groth (2) lieſs zu [illegible]tehung der Frage nach dem färbenden Princip des rot[illegible] *[illegible]lybdänblei's* durch F. Jost mehrere Proben analysiren [illegible] ergab sich, daſs das lebhaft gefärbte von Schwarzbach [illegible]berg, Kärnthen, weder Chrom noch Molybdän enthielt, [illegible] das rothe von der Wheatly Grube, bei Phenixville, Pe[illegible]nien, ebenso, wie der begleitende *Pyromorphit* und der [illegible]*orphit* von Leadhills, Schottland, Chrom enthielt. Gro[illegible]eigt zu der Ansicht, daſs es sich um Beimengung eines [illegible]chen Farbstoffes handelt und wird darin bestärkt durch e[illegible]n C. Ochsenius mitgetheilte Beobachtung, daſs die orangefarbenen Molybdänbleie von Utah am Lichte rasch bleichen. Jost constatirte auſserdem, daſs das zuerst für Stolzit gehaltene Molybdänblei von Berggieſshübel, Sachsen, sehr reines Bleimolybdat sei und lieferte vollständige Analysen der Varietäten von der Wheatly Grube (Nr. 1) und von Przibram (Nr. 2). Messungen an der letzteren Probe ergaben für die durch 0 P tafelförmigen Krystalle als seitliche Begrenzung P und $\frac{\infty P\,{}^7/_4}{2}$ oder das holoedrisch entwickelte Prisma $\infty P\,{}^4/_3$.

A. Liversidge (3) publicirt die von Helms ausgeführten Analysen eines *Wolframs* von Inverell, Grafschaft Gough, Neusüdwales (Nr. 1), und eines *Scheelits* von der Victoria Reef-Gold Grube, Adelong, Grafschaft Wynyard, Neusüdwales (Nr. 2) :

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 170. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 592. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 85 und 86.

	WO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	X [1])	Summe	Sp. Gew.
1.	77,64	—	18,76	4,12	—	—	—	100,52	—
2.	79,53	0,58	—	—	19,14	0,07	0,25	99,57	6,097.

1) Glühverlust.

Phosphate, Arsenate, Vanadinate.

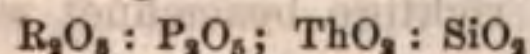
S. L. Penfield (1) analysirte einige amerikanische *Monazite* (2).

1. Portland, Connecticut: derb mit deutlicher Spaltbarkeit nach einer Richtung. — 2. Goldseifen im Districte Brindletown, Burke County, Nordcarolina; der Sand besteht zur Hälfte aus 1 bis 3 mm grofsen Krystallfragmenten von Monazit, daneben aus Spinell, Magneteisen, Granat, Zirkon und Quarz. — 3. Amelia County, Virginia; das Mineral war zuerst für eine zersetzte Varietät des von Dunnington (3) beschriebenen Mikroliths gehalten worden und wurde schon von König (4) theilweise analysirt.

		P_2O_5	Ce_2O_3	La_2O_3 [1])	ThO_2	SiO_2	X [2])	Summe	Spec. Gewicht
1.	a.	28,19	33,69	28,15	8,33	1,57	0,36	100,29	5,20 bis 5,25
1.	b.	28,16	33,40	28,51	8,17	1,77	0,38	100,39	—
2.	a.	29,45	31,38	30,67	6,68	1,40	0,20	99,78	5,10
2.	b.	29,20	31,94	30,80	6,24	n. bst.	0,20	—	—
3.	a.	26,12	29,89	26,66	14,07	2,82	0,67	100,23	5,30
3.	b.	nicht bestimmt			14,39	2,87	n. bst.	—	—

1) Und Di_2O_3. — 2) Glühverlust.

Die Analysen führen zu folgenden Verhältnissen :



	$R_2O_3 : P_2O_5$;	$ThO_2 : SiO_2$
1.	1,00 : 1,06;	1,00 : 0,90
2.	1,00 : 1,08;	1,00 : 0,92
3.	1,00 : 1,07;	1,00 : 0,88.

Sie können demnach ungezwungen als *Monazit* mit etwas beigemengtem *Thorit* gedeutet werden, eine Annahme, welche durch die mikroskopische Untersuchung zur Gewifsheit wird; es zeigen sich nämlich unter dem Mikroskope dunklere Flecke, welche

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 250; Zeitschr. Kryst. **7**, 366. — (2) Vgl. Hidden in JB. f. 1881, 1375. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1407. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1541.

bei Behandlung mit Salzsäure weiſs werden und eine durch Fuchsin färbbare Kieselgallerte zurücklassen. — E. S. Dana (1) untersuchte den *Monazit* von Milhollands Mill, Alexander County, Nordcarolina, krystallographisch und verglich die von Ihm gewonnenen Zahlen mit denjenigen, welche an anderen Fundorten von früheren Beobachtern gefunden wurden. Die Resultate sind in der unten gegebenen Tabelle zusammengestellt. In Alexander County bildet das Mineral mit Rutil, Quarz, Pseudomorphosen von Brauneisen nach Eisenspath und vorherrschendem Muscovit einen Gang in Glimmerschiefer. Die Krystalle sind meist sehr klein, doch mitunter bis 13 mm groſs. Es fanden :

	a : b : c;	ac :
E. S. Dana, Alexander County :	1 : 1,03163 : 0,95484;	76°20′
J. D. Dana, Norwich, Massachusetts	1 : 1,0265 : 0,94715;	76°14′
Kokscharow, Ural	1 : 1,03037 : 0,95010;	76°14′
vom Rath, Tavetsch	1 : 1,04336 : 0,96166;	77°18′
vom Rath, Laacher See	1 : 1,03532 : 0,95425;	76°32′.

F. P. Dunnington (2) analysirte den schon von G. A. König (3) beschriebenen *Monazit* von Amelia Court House, Virginia :

P_2O_5	SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	Di_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
24,04	2,7	18,6 [1])	16,30	10,3	24,4	1,1	0,04	0,9	98,38.

1) Wegen des spec. Gewichts = 7,5 nicht ganz rein.

Nimmt man SiO_2 und ThO_2 als beigemengten Orangit an, so entspricht die Analyse, welche übrigens vom Autor selbst als eine nur annähernd richtige bezeichnet wird, ungefähr der Formel $R_2P_2O_8$. Begleitet wird das Mineral von Mikrolith (4), Orthit (5) und Columbit (6). — A. Liversidge (7) publicirt eine von W. A. Dixon ausgeführte Analyse des *Monazit* vom Vegetable Creek, Grafschaft Gough, Neusüdwales :

P_2O_5	Ce_2O_3	La_2O_3 Di_2O_3	ThO_2	MnO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Summe
25,09	36,64	30,21	1,23	Spur	Spur	3,11	3,21	99,49.

(1) Sill. Am. J. [3] 24, 247; Zeitschr. Kryst. 7, 362. — (2) Am. Chem. J. 4, 138. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1541. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1407. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1545. — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1573. — (7) Im Ausz. Zeitschr. 8, 87.

Controlbestimmungen ergaben : P_2O_5 = 24,61 Proc. und Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3, ThO_2 = 68,08.

G. J. Brush und S. L. Penfield (1) beschreiben ein neues Phosphat von Scoville, Salisbury, Connecticut, und nennen es *Scovillit*. Es kommt als dünne, radialfaserige, blaſsrothe oder gelblichweiſse Incrustation auf Brauneisen und Pyrolusit vor. Die angewandten Untersuchungsmethoden sind ausführlich beschrieben.

1. Analyse. — 2. Lanthanit, $(\overset{VI}{R_2})C_3O_9 + 9H_2O$, als Beimengung vorausgesetzt. — 3. Nach Abzug des Lanthanits für Scovilitt resultirende Werthe. — 4. Dieselben auf 100 umgerechnet. — 5. Werthe der Formel $(\overset{VI}{R_2})P_2O_8 + H_2O$ für (Y, Er) : (La, Di) = 1 : 4.

	P_2O_5	Y_2O_3 Er_2O_3	La_2O_3 Di_2O_3	Fe_2O_3	H_2O [1]	H_2O [2]	CO_2	Summe
1 (gef.).	24,94	8,51	55,17	0,25	5,88	1,49	3,59	99,83
2 (ber.).	—	—	9,03	—	4,42		3,59	17,04
3 (corr.).	24,94	8,51	46,14	0,25	2,95		—	82,79
4 (corr.).	30,12	10,28	55,73	0,30	3,57		—	100
5 (ber.).	29,46	11,51	55,29	—	3,74		—	100.

[1]) Gebunden. — [2]) Bei 100°. — Spec. Gewicht = 3,94 bis 4,01.

Nach A. B. Griffiths (2) enthält ein braunes Pulver mit Knollen aus Höhlen bei der Kapstadt, Südafrika, über 70 Proc. Ammoniumsalze, über 17 Proc. Phosphate und über 3 Proc. Stickstoff. In Knollen und Pulver lieſsen sich Diatomeen und Schwammkieselnadeln nachweisen.

C. U. Shepard jun. (3) beschreibt zwei neue Phosphate, *Monetit* und *Monit*, sowie ein neues Vorkommen des *Pyroklasit* (4) von den kleinen Inseln Mona und Moneta, westlich von Portorico, Antillen. Sie kommen in Höhlungen eines marinen Tertiärkalksteins vor, welcher von Guano bedeckt ist und sind Infiltrationsproducte des letzteren. *Monetit* bildet mitunter Krystalle bis 2 mm groſs, welche von E. S. Dana als triklin erkannt werden, doch ohne daſs ihre rauhe Beschaffenheit eine

(1) Sill. Am. J. [3] **25**, 459; Chem. News **48**, 15. — (2) Chem. News **47**, 239. — (3) Sill. Am. J. [3] **23**, 400; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 426. — (4) Vgl. JB. f. 1856, 804.

der krystallographischen Elemente zuliefs; Monit
nur unkrystallinische Massen, Pyroklasit mitunter voll-
ene Tropfsteine. Gemengt sind alle mit Gyps und Kalk-
h.

I. *Monetit;* 1. und 2. Analysen, 3. Mittel, 4. nach Abzug von Gyps uf 100 reducirt, 5. Werthe der Formel $CaHPO_4$. — II. *Monit;* 1., 2. und Analysen, 4. Mittel, 5. nach Abzug des Gypses auf 100 reducirt, nur an-ahernd der Formel $Ca_3P_2O_8 . H_2O$ entsprechend. — III. *Pyroklasit;* 1. Analyse von Robertson, 2. Analyse von Shepard, 3. Mittel, 4. nach Abzug des Gypses, des Eisen- und Aluminiumphosphats und des unlöslichen Rückstandes auf 100 r er Formel $3(Ca_2H_2P_2O_8) . Ca_3P_2O_8 . H_2O$.

		P_2O_5	CaO	S		²)	H_2O	Summe	Spec. Gew.
I.	1.	44,41	39,92	7,20		—	8,47³)	100	2,75
	2.	49,79	40,59	1,90		—	7,88	100,16	—
	3.	47,10	40,26	4,55		—	8,17	100,08	—
	4.	52,28	41,14	—		—	6,58	100	—
	5.	52,20	41,18	—		—	6,62	100	—
II.	1.	40,39	50,04	n i c		e s t i m m t			2,1
	2.	39,44	50,89	2,57		; b e s t i m m t			—
	3.	39,75	49,51	1,75		—	7,56	—	—
	4.	39,86	50,15	2,16	—	—	7,56	99,73	—
	5.	41,92	51,15	—	—	—	6,93	100	—
III.	1.	40,81	40,27	6,85	—	0,58	9,76	98,27	2,62 bis 2,65
	2.	38,08	39,98	6,80	2,90	1,13	10,91	100,52	—
	3.	39,08	40,12	6,83	2,90	0,85	10,34	100,12	—
	4.	49,30	44,59	—	—	—	6,11	100	—
	5.	49,05	44,06	—	—	—	6,29	100	—

¹) Eisen- und Aluminiumphosphat. — ²) Unlöslich. — ³) Aus der Differenz bestimmt.

A. Schmidt (1) lieferte eine krystallographische Untersuchung des *Newberyits* von dem neuen Fundorte desselben, Mejillones, Chile. Aufser den schon bekannten 6 Formen fand Er 12 neue und bestimmte die krystallographischen Elemente des rhombisch krystallisirenden Minerals wenig abweichend von G. vom Rath (2) zu:

$$a : b : c : = 0,95482 : 1 : 0,93601;$$

das spec. Gewicht zu 2,10.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 26. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1434.

A. Frenzel (1) analysirte *Türkis* und einige aus solchem hervorgegangene oder mit ihm verwandte Phosphate. A und B ist frischer Türkis aus dem Magharathale im Sinai; C zersetzter Türkis in rundlichen Knollen, ebendaher; D ein Mineral, welches sich in braunschwarzen Knollen bei Alexandria vorfand, wohl durch Menschen dorthin verführt :

	P_2O_5	SO_3	SiO_2 [1]	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	MgO	CaO	H_2O	X [2]
A.	28,95	n. bst.	4,54	38,30	—	3,43	0,30	3,71	20,40	—
B.	27,85	0,66	4,19	38,92	—	3,22	Spur	4,19	20,97 [3]	—
C.	28,14	0,68	—	41,09	1,08	4,54	—	—	20,96	4,49
D.	34,04	—	—	50,71	—	—	0,19	2,66	10,12	1,40.

[1] Die Kieselsäure ist nicht als Quarz beigemengt, sondern wird beim Lösen in Säuren schleimig abgeschieden. — [2] Organische Substanz. — [3] Aus der Differenz bestimmt.

Summen : A. = 99,63; B. = 100; C. = 100,98; D. = 99,12. — Spec. Gewicht A. und B. = 2,70; C. = 2,39.

W. P. Blake (2) giebt in einer Abhandlung wesentlich archäologischen Inhalts als einen weiteren (3) Punkt, an welchem schon die Ureinwohner Amerikas *Türkis* gewonnen haben, die Ausläufer der Dragoonberge in Cochise County, Arizona, an.

L. I. Igelström (4) fand mit anderen Phosphaten zu Horrsjöberg, Wermland, Schweden, ein Mineral in gelben und gelblichrothen Körnern, welches Er, obgleich die unten gegebene, mit sehr wenig Material (0,85 g) ausgeführte Analyse auf die Formel $(Fe, Mn, Mg, Ca)_4P_2O_9 . CaFl_2$ hinweist, doch als einen Magnesium haltenden Triplit zu betrachten geneigt ist, also auf die Formel $R_3P_2O_8 . RFl_2$ bezieht. Er nennt es *Talktriplit* :

P_2O_5	FeO	MnO	CaO	MgO	Fl	Summe
32,82	16,12	14,86	14,91	17,42	n. bst.	96,13.

C. Rammelsberg (5) kritisirt die verschiedenen für *Amblygonit* aufgestellten Formeln und spricht sich namentlich gegen die von Penfield angenommene Isomorphie von Fluor und Hydroxyl (6) aus. Er schliefst vielmehr aus der Thatsache,

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 183. — (2) Sill. Am. J. [3] **25**, 197. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1376. — (4) Im Ausz. Sill. Am. J. [3] **24**, 233. — (5) Jahrb. Min. 1883, **1**, 14. — (6) Vgl. JB. f. 1879, 1204.

dafs sich das Verhältnifs R : Al : P für die an Fluor ärmeren Amblygonite nicht ändert, dafs überhaupt kein RFl vorhanden ist, weil dasselbe bei Wasseraufnahme als leicht löslich vermuthlich fortgeführt worden wäre. Nimmt man dagegen die Formel $Al_2Fl_6 . 2(R_3PO_4 . Al_2P_2O_8)$ an, so lassen sich alle an Fluor ärmeren und an Wasser reicheren Amblygonite als Zwischenstadien eines Umwandelungsprocesses erklären, bei welchem an die Stelle von Al_2Fl_6 in der Formel mehr und mehr $Al_2O_6H_6$ tritt. Die unten berechneten Werthe für Fluorid zu Hydroxyd wie 1. = 1 : 1; 1 : 2; 3. = 1 : 6; sowie für einen fluorfreien Amblygon welchem sich das Aluminiumhydroxyd zum Phosphat v : 2 verhält, stimmen mit den Resultaten der Analysen ver ener Amblygonite gut überein. Endlich ist Rammelsbe neigt, um der Erfahrung gerecht zu werden, dafs sich einfaches Haloïdsalz nur selten mit einem Doppelphosphat ndet, der obigen Formel die Form: $(2LiFl . Al_2Fl_6) . ($ $O_4 . 3Al_2P_2O_8)$ zu geben:

	Fl	P_2O_5	Al_2O_3	Li_2O	H_2O	Summe
1.	6,45	48,20	34,83	10,18	3,06	102,72
2.	4,31	48,31	34,90	10,20	4,08	101,80
3.	1,85	48,44	35,00	10,24	5,26	100,79
4.	—	48,53	35,07	10,25	6,15	100,00.

A. Schmidt (1) mafs *Apatit*krystalle von Tavetsch und dem Floitenthale, wies die neue Fläche $^3/_5$ P nach und bestimmte das Achsenverhältnifs zu:

$$a : c = 1 : 0{,}7340.$$

C. Hintze (2) fand einen *Apatit*krystall der Combination ∞P . 0P . P . $^1/_2$P in dem Granit von Striegau, Schlesien. — Nach J. A. Völcker (3) ergeben die Analysen der *Apatite*, auf die gebräuchliche Weise zu Calciumphosphat und Calciumchlorid, resp. Calciumfluorid berechnet, stets einen Ueberschufs von Calciumoxyd, führen aber zu einer festen Formel, wenn man diesen Ueberschufs als das Fluorid und Chlorid isomorph

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 551. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 590. — (3) Ber. 1883, 2460.

vertretend annimmt, so dafs hiernach die Formel des Apatit $3 Ca_3P_2O_8 . Ca(Fl_2$ resp. Cl_2 resp. O) zu schreiben sein müfste. Er stützt diese Behauptung auf folgende Analysen :

1. und 2. Canada. — 3. bis 7. Norwegen; 3. ein ganzer, weifser Krystall; 4., 5. und 6. verschiedene Stücke eines zweiten Krystalls; 7. ein dritter Krystall.

	$Ca_3P_2O_8$	$CaCl_2$	$CaFl_2$	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4$	X [1])	Y [2])
1.	89,36	0,14	4,54	1,72	0,41	0,86	1,95	0,54	0,15	0,29
2.	90,31	0,75	5,03	2,27	0,24	0,99	—	—	0,99	—
4.	90,93	2,38	—	3,57	0,40	0,92	0,20	0,24	0,64	0,22
3.	90,14	1,27	—	4,98	1,62	0,85	—	0,25	0,34	0,44
5.	90,14	1,42	—	4,34	1,57	1,04	—	0,22	0,24	0,34
6.	89,81	1,42	—	4,36	1,57	1,04	—	0,22	0,39	0,27
7.	87,96	3,53	—	3,68	0,64	0,39	—	0,25	1,89	0,14.

[1]) Unlöslicher Rückstand. — [2]) Glühverlust.

Summen : 1. = 100,15 (einschliefslich 0,19 Proc. MgO); 2. = 100,58; 3. = 99,50; 4. = 99,89; 5. = 99,31; 6. = 99,08; 7. = 98,48.

O. Fraas (1) bespricht die reichen Ablagerungen von *Phosphorit* im Aveyronthale des gleichnamigen französischen Departements. Das Vorkommen ist demjenigen der Bohnerze im Jura vollkommen ähnlich; die Bildung wird auf eine heute noch fortgehende Auslaugung der an Versteinerungen reichen Tertiärschichten, welche über dem Jura lagern, zurückgeführt. — A. Ditte (2) erhielt krystallisirte Chlorophosphate von der Zusammensetzung des *Apatits*, $3 Ca_3P_3O_5 . CaCl_2$, wenn Er Calciumphosphat mit der 50fachen Menge Chlornatrium bis 1000° längere Zeit erhitzte. Bei gröfserer Menge Phosphat entsteht kein Apatit, sondern ein chlorfreies Natriumcalciumphosphat. Wendet man anstatt Chlornatrium Chlorcalcium an, so bildet sich, falls die Menge Chlornatrium 7 Proc. des Ganzen übersteigt, ein dem *Wagnerit* analoges Chlorophosphat, $Ca_3P_2O_8 . CaCl_2$, bei weniger Chlorcalcium ebenfalls Apatit. Durch entsprechende Abänderungen des Experiments liefsen sich dem Apatit analoge Bromophosphate des Calciums, Baryums, Strontiums und Blei's, Bromo-

(1) Ber. über die 16. Vers. des Oberrh. geol. Vereins 13. — (2) Compt. rend. **94**, 1592; **96**, 575, 846 und 1226; im Ausz. Ber. 1883, 1097.

arseniate und Bromovanadinate derselben Elemente, sowie dem Wagnerit analoge Bromoarseniate des Mangans und Magnesiums gewinnen. Schwieriger ist die Herstellung der betreffenden Jodverbindungen, weil eine Anzahl der einfachen Jodüre zu leicht zersetzlich sind. Doch gelang auch hier das Experiment bei Zusatz von NaJ und Anwendung von Vanadinsäure, Ammoniumphosphat oder Ammoniumarseniat. So erhielt Derselbe dem Apatit entsprechende *Jodophosphate* von Ca, Ba, Sr, Pb, *Jodoarseniate* von Ca (schwierig darstellbar), Ba, Sr, Pb, *Jodovanadinate* von Ca, Ba, Sr.

C. Baerwald (1 [illegible] unten gegebene Analyse eines als Eusynchit beze[illegible]ete [illegible] als in concentrisch schaligen Aggregaten von Zähringen [illegible] als ein Gemenge von vorwiegendem *Pyromorphit* mit Qu[illegible]eizinkvanadinat und Calciumbleialuminat:

P_2O_5	V_2O_5	SiO_2	PbC[illegible]	[illegible]	Al_2O_3	CaO	Cl	Summe
11,24	3,05	3,70	76,3[illegible]	[illegible]19	1,93	0,21	1,40	99,31.

Ueber den Chromgeha[illegible] [illegible]niger *Pyromorphite* siehe unter Molybdänblei (2).

E. Bertrand (3) wies nach, dafs die arsenfreien *Pyromorphite* optisch einachsig, die phosphorfreien *Mimetesite* zweiachsig und dafs die Mittelspecies zwischen ihnen zwar auch zweiachsig sind, aber mit einem kleineren Achsenwinkel. — E. Jannettaz war selbstständig zu einem ähnlichen Resultate gekommen und unternahm dann, gemeinschaftlich mit L. Michel eine durch chemische Analysen controlirte optische Untersuchung der betreffenden Vorkommnisse. Nach den Resultaten dieser Untersuchung unterscheiden Sie reine einachsige Pyromorphite, reine zweiachsige Mimetesite, parallel gestellte Umwachsungen eines Pyromorphitkernes durch Mimetesit und gesetzlose Mengungen beider Substanzen. Eine isomorphe Vertretung zwischen Arseniat und Phosphat würde hiernach nicht stattfinden. Analysirt wurden:

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 171. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1860. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 308.

1. bis 5. *Pyromorphit* : 1. Ems; 2. Emmendingen; 3. Joachimsthal; 4. Hofsgrund, Baden; 5. Huelgoët, Finistère, letzteres analysirt von Rivot. — Nr. 2, 3 und 4 sind deutlich einachsig, bei Nr. 1 und 5 wird das Kreuz an den Rändern schwach dislocirt.

6. *Mimetesit* von Johanngeorgenstadt, deutlich zweiachsig.

7. bis 11. Mischlingsspecies : 7. Marienberg; 8. und 9. Zschopau; 10. Roughton Gill; 11. Cornwall. — Nr. 7, 10 und 11 lassen deutlich einachsigen Kern und zweiachsige Hülle erkennen, Nr. 8 ist aus drei durch einander gewachsenen Krystallen gebildet, zeigt aber doch ein scharfes Kreuz, Nr. 9 sind kleine Krystalle mit scharfem Kreuz.

	As_2O_5	P_2O_5	PbO	FeO	CaO	$PbCl_2$	$CaFl_2$	Summe
1.	—	89,62		—	Spur	10,26	—	99,88
2.	—	88,72		—	—	10,67	—	99,39
3.	—	16,59	69,16	3,00	—	9,61	—	98,36
4.	—	17,12	72,13	0,87	—	9,68	—	99,80
5.	—	18,10	70,25	0,15	1,25	9,50	1,20	100,45
6.	23,41	Spur	68,09	—	—	7,49	—	98,99
7.	2,72	14,56	73,02	—	—	9,60	—	99,90
8.	2,34	15,56	70,32	—	—	11,17	—	99,39
9.	3,45	13,92	71,00	1,75	—	9,20	—	99,41
10.	8,98	11,31	70,03	—	—	9,05	—	99,37
11.	9,28	5,20	75,12	—	—	9,85	—	99,45.

E. Cohen (1) publicirt die von H. Kubacska ausgeführte Analyse eines *Arseneisensinters*, welcher in hohlen, erst an der Luft vollkommen erhärtenden Stalactiten in einer alten Vitriolgrube unweit Schriesheim an der Bergstraſse aufgefunden wurde.

1. und 2. Analyse. — 2. Dieselbe nach Abzug der Gangart auf 100 berechnet. — 3. Werthe der Formel $4\,H_6Fe_2O_6$, $Fe_2S_3O_{12}$, $2\,Fe_2P_2O_8$, $3\,Fe_2As_2O_8$, $9\,H_2O$.

	SO_3	P_2O_5	As_2O_5	Fe_2O_3	H_2O	X [1])	Summe
1 (gef.).	7,08	8,69	20,72	48,86	11,31	3,80	100,46
2 (corr.).	7,32	8,99	21,43	50,55	11,70	—	100
3 (ber.).	7,51	8,90	21,62	50,13	11,84	—	100.

[1]) Gangart.

W. Flight (2) analysirte ein von R. Talling *Liskeardit* genanntes Mineral von Chyandour bei Penzance, Cornwall, und bezieht es auf die Formel : $(\overset{VI}{R_2})As_2O_8 . 16\,H_2O$. Es bildet

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 404. — ([illegible] Soc. J. 43, 141.

faserige Lagen von 5 mm Dicke, ist weifs mit einem Stich in das Blaugrüne und kommt mit Chlorit, Quarz, Eisenkies, Kupferkies, Arsenkies und Skorodit vor. Die Analyse ergab :

As_2O_5	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	CaO	H_2O [1])	Summe
26,962	1,111	28,229	7,640	1,027	0,719	34,053	99,741.

[1]) Hiervon 4,351 Proc. hygroskopisch, 10,962 Proc. bei 100°, 5,551 Proc. bei 120°, 8,220 Proc. zwischen 140 und 190°, 4,969 Proc. beim Glühen mit Bleioxyd.

Eine zweite Wasserbestimmung ergab : 4,722 Proc. hygroskopisches Wasser, 11,266 Proc. bei 100°, 4,392 Proc. zwischen 100 und 120°, 3,435 Proc. zwischen 120 und 144°, 2,448 Proc. zwischen 145 und 160°, 2,351 Proc. zwischen 160 und 190°, 4,896 P [illegible] n Glühen mit Bleioxyd.

E. Sandberger (1) [illegible] Schrauf's *Mixit* (2) auch zu Wittichen im Schwarzwald [illegible]

C. Rammelsberg [illegible] nt ein neues, in nierförmigen, undeutlich krystallinisch[illegible] n vorkommendes Vanadinerz von S. Luis Potosi, Mexic[illegible] *[illegible]rodescloizit,* indem Er die Resultate der Analysen (Nr. 1 [illegible] auf die Formel $R_4V_2O_9 . H_2O$ bezieht, deren Werthe un[illegible] nahme von 8 Pb : 5 Zn : 3 Cu unter Nr. 3 berechnet sind [illegible]

	P_2O_5	As_2O_5	V_2O_5	PbO	ZnO	CuO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
1 (gef.).	0,17	0,28	22,47	54,57	12,75	8,26	2,52	101,02	5,856
2 (gef.).	nicht	bestimmt		53,49	12,50	8,00	2,52	—	—
3 (ber.).	—	—	22,63	55,22	12,54	7,38	2,23	100	—

Silicate.

Th. N. Sawtschenkow (4) gruppirt die *Silicate* nach dem allgemeinen Formelschema $(6 + 2n)R . 6 Si . (15 + n)O$. Im Petalit ist $n = 0$ und alle bekannten Silicate lassen sich in Reihen ordnen, je nachdem $n = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots 15$ n, wobei aber die Reihe $n = 14$ keinen Vertreter hat; aufserdem

(1) Jahrb. Min. 1883, **1**, 194. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1431. — (3) Berl. Acad. Ber. 1883, 1215. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 208.

kommt n = 19 (Staurolith, Delessit), n = 21 (spröde Glimmer), n = 22 (Leuchtenbergit) und n = 57 (Sapphirin) vor. — A. Arzruni, der Verfasser des unten citirten Referats, macht darauf aufmerksam, daſs die Formeln sich noch einfacher gestalten, wenn man denselben den allgemeinen Ausdruck 2 nR . 6 Si (12 + n)O, giebt, worin n = 3, 4, 5, ... 18 ist.

J. Lemberg (1) veröffentlicht unter dem Titel : „Zur Kenntniſs der *Bildung und Umwandlung von Silicaten*" eine Fortsetzung Seiner früheren Arbeiten (2), wie diese voll von höchst interessantem Detail und begründet auf eine sehr groſse Anzahl von Analysen, von denen wir nur einen kleinen Bruchtheil reproduciren können. Behandelt werden unter Anderem : der Phonolith und seine Verwitterungsproducte (3), der verglaste Sandstein (4), natürliche Gläser und ihre Zersetzlichkeit (5), Einwirkung von Lösungsmittel auf künstliche, durch Schmelzung natürlicher Silicate erhaltene Gläser, Verhalten von Feldspathen, Zeolithen, Mineralien der Nephelingruppe, Cancrinit, Kaolin und anderen mehr unter dem Einflusse der Atmosphärilen und Lösungsmittel. Eingeschalten sind Beobachtungen über Vergesellschaftung und Vorschläge zur Verwendung kaustischer *Lösungsmittel* zur Trennung von *Gesteinsbestandtheilen*, ähnlich wie man jetzt ausschlieſslich die verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Säuren benutzt. Es wird dabei constatirt, daſs Feldspathe und Thone rasch, Hornblende, Augit und Quarz ebenfalls verhältniſsmäſsig schnell, Andalusit, Prehnit, Epidot und Kaliumglimmer dagegen nur langsam unter dem Einflusse von kaustischen Alkalien in leicht lösliche Verbindungen zeolithischer Natur übergeführt werden. Wichtig ist, daſs Lemberg sich gegen die Aufstellung von *Structurformeln für die Silicate* ausspricht. Er findet, daſs dieses Bestreben „die Chemie der Silicate nicht nur nicht gefördert, sondern auf Abwege geführt" hat.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 557. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1236. — (3) Vgl. daselbst unter Geologie. — (4) Vgl. Metamorphismus unter Geologie. — (5) Vgl. Laven unter Geologie.

O. Mügge (1) bestätigt die schon von M. Bauer (2) erkannte Gleitflächennatur von 0 P am *Cyanit*. — O. Korn (3) untersuchte die optischen Eigenschaften mehrerer Varietäten des *Cyanits*. — F. Heddle (4) analysirte :

1. *Andalusit*, roth, mitunter in Fibrolith übergehend, vom Südabhange des Hill of Clashnaree in Clova, Aberdeenshire, Schottland. — 2. *Andalusit*, aschgrau, mit Staurolith in einem Glimmerschiefer eingewachsen und offenbar durch diesen verunreinigt, von der Mill of Auchintoul, Kinnairdy Castle, Banffshire, Schottland. — 3. *Fibrolith*, weifs, faserig, aus Gneis vom Pressendye Hill, Aberdeenshire, Schottland.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	36,71	59,68	2,30	—	0,86	Spur	—	—	0,47
2.	52,54	39,31	1,09	3,27	0,86	0,85	Spur	Spur	1,11
3.	39,68	58,82	—	0,04	—	—	0,86	Spur	0,32

Summen : 1. = 100,25 ; 19 ; 3. = 100,82. Spec. Gewicht : 1. = 3,121.

G. J. Kunz (5) fand *Topas*krystalle zu Stoneham, Maine, durchsichtige bis 75 fs, opake bis 0,3 m, begleitet von Triplit, Triphylin, C (eine 8,5 kg schwere Masse) und einen dem Montmor.. ..nnlichen Mineral. — J. W. Mallet (6) publicirte die von C. M. Bradbury ausgeführte Analyse eines grofsen farblosen *Topas*krystalls von einem neuen, nicht näher bezeichneten (7) Fundort in Maine, Vereinigte Staaten :

Al	Si	Fl	O[1]	Summe	Spec. Gew.
27,14	14,64	29,21	28,56	99,55	3,54.

[1]) Gehalt der Thonerde und des Kieselsäureanhydrids weniger der dem Fluor äquivalenten Menge.

Diese Analyse führt sehr genau zur Formel $Al_2Si\overset{II}{R}_5$; (Al_2 : Si : Fl_2 : O = 1,004 : 1,046 : 1,537 : 3,562), während aber gewöhnlich $\overset{II}{R}$ = O : Fl_2 = 5 : 1 angenommen wird, ist hier O : Fl_2 = 2,3 : 1, also der Gehalt an Fluor auffallend hoch.

(1) Jahrb. Min. 1883, **2**, 18. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1236. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 595. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 195 u. 192. — (5) Sill. Am. J. [3] **25**, 161 ; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 86. — (6) Chem. News **48**, 109. — (7) Wohl der in der vorhergehenden Arbeit erwähnte.
F. N.

Th. Liweh (1) untersuchte *Datolith* von Terra di Zanchetto bei Bologna, welcher dicke, weiſse, mit Krystallen besetzte Krusten auf zersetztem Gabbro bildet. Er maſs die neuen Formen $\infty P^3/_2$, $-6P3$, $-4P2$, $-{}^{10}/_9P$, $-P$, $-{}^2/_5P$. Auch Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene $-2P4$ wurden beobachtet. Die chemische Analyse ergab:

SiO_2	B_2O_3	CaO	H_2O	Summe
37,20	21,74 [1])	35,29	5,77	100 [2]).

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Nach Abzug von 0,64 Proc. $CaCO_3$.

A. Des Cloizeaux (2) beobachtet an kleinen *Euklas*krystallen aus Brasilien einige neue Flächen.

W. J. Lewis (3) stellte an einem in Kalkstein eingewachsenen *Epidot*krystall Controlmessungen an. Der Fundort wird nicht angegeben. — F. Heddle (4) analysirte *Zoisit*, in farblosen und grauen Krystallen dem Quarzit und Kalkstein von Gastally, Glen Urquhart, Schottland, eingewachsen (Nr. 1), sowie solchen, hellbraun, aus Quarz von Laggan, Dulnan Bridge bei Grantown, Invernesshire, Schottland (Nr. 2). Den *Withamit* (5) von Glencoe rechnet Er trotz der nicht unbedeutend abweichenden Analysenresultate (Nr. 3) nach Dana's Vorgange zum *Epidot*:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	39,60	31,08	—	2,07	0,08	23,34	Spur	0,57	1,06	2,41
2.	38,75	28,14	6,55	—	0,92	22,03	0,42	—	—	3,33
3.	43,23	23,09	6,68	1,13	0,14	20,00	0,88	0,96	0,94	2,40.

Summen: 1. = 100,21; 2. = 100,14; 3. = 99,70 (einschlieſslich 0,25 Proc. Li_2O).

Spec. Gewicht: 1. = 3,014; 2. = 3,438.

F. A. Genth (6) untersuchte den von W. E. Hidden (7) beschriebenen *Allanit* von Alexander County, Nordcarolina

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 569. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 400; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 594. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 183. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 194 und 196. — (5) In dem uns allein zugänglichen Referat ist fälschlich „Witharnit“ geschrieben. *F. N.* — (6) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 89. — (7) Vgl. JB. f. 1882, 1546.

(Nr. 1), und fügt eine Untersuchung desjenigen von der Glimmergrube von Balsam Gap, Buncombe County, Nordcarolina (Nr. 2) bei, wo sich das Mineral in mitunter 15 bis 30 cm grofsen Krystallen gefunden hat:

	SiO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	FeO
1.	32,05	22,93		14,81		0,85	11,04	—
2.	32,79	18,16	6,07	14,40		1,84	1,64	10,08

	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1.	1,99	1,28	9,43	0.54	0,20	3,64	98,76	3,005
2.	1,23	0,15	10,95	[illegible]	0,12	1,89	99,65	3,400.

[1]) [illegible]rlust.

W. J. Lewis (1) m[illegible] einem *Vesuvian*, vermuthlich von Zermatt, die Form [illegible] - O. Korn (2) fand an dem grünlichgelben, in Kalk[illegible]ingewachsenen *Vesuvian* von Kedabek, Kaukasien, die[illegible] Formen $^9/_5$ P, 4 P, $^5/_4$ P $^5/_4$, $^{17}/_4$ P $^{17}/_4$ und bestimmte [illegible]enverhältnifs zu

a : [illegible] 0,5349.

Die chemische Analyse er[illegible]

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe
36,81	15,46	5,42	0,69	Spur	35,57	3,66	Spur	2,06	99,67.

Spec. Gewicht = 3,2533.

P. Jannasch (3) wies in einigen *Vesuvianen* einen *Fluor*gehalt nach, so in demjenigen vom Vesuv, dessen vollständige Analyse unten gegeben ist, von Egg bei Christiansand, Norwegen (1,19 bis 1,23 Proc., Gesammtglühverlust 3,14 Proc.) und im sogenannten *Wiluit* aus Sibirien (0,23 Proc., Gesammtglühverlust 1,02 Proc.), während der Vesuvian aus dem Alathale kein Fluor enthält. Aus dem analytischen Detail sei nur hervorgehoben, dafs man sich der Eigenschaft des Vesuvians, nach dem Schmelzen in verdünnter Salzsäure löslich zu sein, bediente, und dafs die Fluorbestimmung unter Beobachtung gewisser Cautelen nach H. Rose's Methode vorgenommen wurde. Um zu beweisen, dafs der Gehalt an Fluor nicht etwa beigemengtem Flufsspathe

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 182. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 371. — (3) Jahrb. Min. 1883, 2, 123.

entstammte, wurde reines Gesteinspulver und solches mit einer dem Fluorgehalte entsprechenden Menge Flufsspath vermischt, unter gleichen Bedingungen der Erhitzung mit Schwefelsäure unterworfen, wobei nur in letzterem Falle eine Entwickelung von Fluor stattfand; zudem hatte man das zu analysirende Material vermittelst der Klein'schen Lösung homogen und von Beimengungen frei hergestellt. Die oben erwähnte Eigenschaft des Vesuvians, leichte Löslichkeit nach dem Schmelzen, besitzen auch *Kalkthonerdegranaten*, während die Mangan und Eisen enthaltenden Varietäten auch nach dem Schmelzen schwer löslich bleiben. Die Analysen des Vesuvians vom Vesuv ergaben :

1. und 2. Mit Soda aufgeschlossen. — 3. In Salzsäure gelöst.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Fl
1.	36,81	16,42	3,00	2,07	0,66	36,22	2,17	0,42	1,57	1,06
2.	37,04	16,85	3,22	1,96	0,45	35,29	2,85	0,47	1,00	1,13
3.	37,08	16,83	2,74	2,01	0,60	35,50	2,84	0,44	1,38	1,06.

Summen : 1. = 100,48 (einschliefslich 0,08 Proc. Li_2O); 2. = 100,26; 3. = 100,48.

Spur von Kali.

Spec. Gewicht = 3,403 bis 3,472, des mit der Klein'schen Flüssigkeit gewonnenen Pulvers = 3,448.

F. Heddle (1) analysirte einen dunkelbraunen *Vesuvian*krystall aus Kalkstein von Dalnabo, Glengairn, Aberdeenshire, Schottland :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
36,25	18,63	0,93	5,04	0,84	33,94	1,57	0,57	0,53	1,78.

Summe = 100,08. — Spec. Gewicht = 3,43.

F. Heddle (2) analysirte ferner :

1. *Olivin*aggregate mit Pyrop aus säulenförmigem Basalt von Shooter's Point, Fife, Schottland. — 2. Mangelhaft ausgebildete *Olivin*krystalle aus sogenanntem Augitfels von dem Gipfel des Halival, Insel Rum, Schottland.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	42,62	3,15	2,97	6,26	0,23	4,44	36,69	1,07	1,48	1,16
2.	38,00	0,29	2,93	18,70	0,10	0,34	38,00	—	—	1,59.

Summen : 1. = 100,07; 2. = 99,95.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 195. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 196.

H. Laspeyres (1) beschreibt *Manganeisenolivin*, welcher sich in tafelförmigen, bis 2 cm grofsen Krystallen in einer Frischschlacke gebildet hatte. Die Formen sind $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $2 \breve{P} \infty$ und ergaben $\infty P = 49^0 0'$ und die Achsenelemente

$$a : b : c = 0,4559 : 1 : 0,5893.$$

1. und 2. Analysen. — 3. Mittel, nach Abzug der Beimengungen auf 100 reducirt. — 4. Werthe der Formel $MnFe_3Si_2O_8$.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	Fe [1])	X [2])	Summe
1 (gef.).	24,61	0,71	44,00	13,84	0,58	16,81	100,55
2 (gef.).	25,81	0,82	[illegible]	13,82	0,75	15,22	100,42
3 (corr.).	30,36	—	[illegible]	6,66	—	—	100
4 (ber.).	29,50	—	[illegible]	7,42	—	—	100.

[1]) Met [illegible] Quarzsand.

A. Gorgeu (2) erh [illegible] stlichen krystallisirten *Rhodonit* und *Tephroit* bei [illegible] von Wasserdampf auf ein schmelzendes Gemenge v [illegible] il. gefällter Kieselsäure und 10 Thln. Manganchlorür, [illegible] bei kürzerem, letzteren bei längerem Verlauf des Expe [illegible] s.

G. Freda (3) läfst hi [illegible] lich der farblosen, durchsichtigen Substanz, deren Analyse unten reproducirt ist, die Frage offen, ob sie dem *Monticellit* beizuzählen ist oder ob es sich um eine neue Mineralspecies handelt. Ein Fundort wird in dem uns allein zugänglichen Referat nicht genannt, ist aber, nach Analogie mit anderen, gleichzeitig beschriebenen Mineralien, Monte Somma :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
46,70	1,09	39,62	13,38	100,79	3,05.

H. Sjögren (4) liefert eine krystallographische Monographie des *Chondrodits* von Kafveltorp, Schweden. Er kommt zu dem Resultate, dafs der Chondrodit trotz nur sehr geringem Neigungswinkel monoklin krystallisire und findet das Verhältnifs zwischen den verwandten Species am besten ausgedrückt, wenn man unter Adoption der Dana'schen Aufstellung die

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 494. — (2) Compt. rend. **97**, 320. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 499 (Ausz.). — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 113.

Horizontalachsen gleich setzt. Dann erhält man für die Verticalachsen folgendes Verhältnifs :

Olivin		Klinohumit		Humit		Chondrodit
24	:	27	:	28	:	30.

Speciell für den näher untersuchten *Chondrodit* unterscheidet Sjögren zwei Varietäten : eine hellere, gelbe, an Bleiglanz gebundene und eine dunklere braune, welche in Kupferkies vorkommt. An beiden sind dieselben Formen nachweisbar, aber während 0P und die Orthodomen bei der erstgenannten zurücktreten, herrschen sie bei der letzteren vor. Bei beiden findet Zwillingsbildung nach dem Gesetz : Zwillingsebene $^1/_5 \check{P}\infty$ statt; das am allgemeinsten verbreitete ist aber dasjenige nach 0P. Berechnet wird aus ausführlichen Winkeltabellen, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen, das Achsenverhältnifs :

$$a : b : c = 1{,}0853 : 1 : 1{,}5727;\ ac = 90^0 0'.$$

Ausführlich werden auch die das Vorkommen begleitenden Mineralien : Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkies, Magnetkies, Flufsspath, Pleonast, Diopsid, Augit, Hornblende und Grammatit nach ihren krystallographischen Eigenschaften besprochen. — H. Sjögren (1) knüpft ferner an eine ausführliche Schilderung des *Humit*vorkommens von der Ladugrube, Schweden, eine Discussion der Formeln dieses und der verwandten Mineralien an. Mit Uebergehung der Structurformeln, welche Sjögren giebt, bemerken wir nur, dafs der Autor aus eigenen, unten reproducirten Analysen und aus den früher publicirten der betreffenden Mineralspecies folgende empirische Formeln erhält :

Klinohumit	$Mg_7Si_3O_{12}R_2$;
Humit	$Mg_5Si_2O_8R_2$;
Chondrodit	$Mg_8Si_3O_{12}R_4$;

worin R Fluor und Hydroxyl in isomorpher Vertretung bezeichnet. Die Krystalle des Humits von der Ladugrube gehören zu dem vesuvischen Typus I, auffallender Weise deshalb,

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 344.

weil das Vorkommen ein ganz verschiedenes ist: das schwedische Mineral ist an metamorphosirte sedimentäre Lager geknüpft und ist sehr häufig zu Serpentin umgewandelt. Die krystallographischen Constanten wurden zu:

a : b : c = 1 : 1,10963 : 1,46492

bestimmt und Zwillinge nach dem auch bei dem vesuvischen Vorkommen auftretenden Gesetze: Zwillingsebene $^3/_7 \bar{P} \infty$, aufgefunden. Die beigegebenen Analysen beziehen sich:

1. Brauner Chondrodit von Kafveltorp (1). — 2. Gelber Chondrodit ebendaher (1). — 3. Humit von der Ladugrube.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Fl	X [1])	Summe
1.	33,13	0,68	4,95	0,75	Spur	54,71	4,99	0,55	99,76
2.	34,01	0,71	4,62	0,81	—	54,97	4,56	0,61	100,29
3.	35,13	—	3,26	0,41	—	55,16	2,45	2,16	98,57 [2]).

[1]) Glühverlust. — [2]) Die Analyse wurde nur mit 0,3 g Materal ausgeführt, das zudem nicht ganz frisch zu sein schien.

A. Kenngott (2) knüpft an diese Publication Bemerkungen über die *Humit*analysen an und kommt zu dem Resultate, dafs dieselben in ihren Resultaten viel zu different und namentlich hinsichtlich des Verlustes (während sie doch immer wegen des Fluorgehaltes ein Plus geben sollten) viel zu wenig discutabel sind, um die Aufstellung einer Humitformel zu erlauben. Namentlich wendet Er sich gegen den Versuch, die Abweichungen aus einer isomorphen Vertretung von Fluor durch Hydroxyl erklären zu wollen. — Nach G. Freda (3) enthält ein grüner, in krystallinischen Körnern vorkommender *Humit* vom Monte Somma:

SiO_2	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Fl	X [1])	Summe	Spec. Gew.
35,17	3,76	Spur	Spur	54,83	1,69	3,41	1,08	99,94	3,21.

[1]) Glühverlust.

J. Lorenzen (4) berichtete, dafs die bisherigen Angaben über grönländischen *Lievrit* irrthümlich waren, insofern es sich

(1) Vgl. die vorausgehende Arbeit. — (2) Jahrb. Min. 1883, **2**, 174. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 498 (Ausz.). — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 609.

nicht um dieses Mineral, sondern um Hornblende handelte. Aechter Lievrit ist dagegen bei Tungdliarfik und Kangerdluarsuk vorgekommen in schwarzen, derben Massen oder in Krystallen, durch gestreifte Prismen, $\bar{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$ und P (1) begrenzt. Die Analyse ergab :

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
29,30	20,30	33,50	1,97	13,71	1,90	100,68	4,05.

A. Arche's (2) Arbeit über *Cerit* und dessen Aufbearbeitung auf Cer u. s. w. haben wir die folgende Analyse einer Ceritprobe zu entnehmen :

SiO_2	X [1]	R_2O_3 [2]	MgO	CoO	$CaCO_3$	Cu_2S	Bi_2S_3	MoS_2	H_2O
20,14	63,18	2,14	2,65	0,06	5,94	0,21	0,17	2,85	2,40.

[1]) Ceritoxyde. — [2]) Fe_2O_3 und Al_2O_3.

Summe = 99,74.

Der Analytiker nimmt an, dafs „Eisenoxyd, Thonerde und Kobalt mit in die Formel einbezogen werden können, und für Cer Lanthan nebst Didym substituirend auftreten".

W. C. Eustis (3) analysirte, wie J. W. Mallet berichtete, ein *Kiefselkupfer* von der Ivanhoe Grube, 120 km westlich von Silver City, Arizona :

SiO_2	CuO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
34,08	33,22	31,65	98,95	2,3.

Diese Werthe würden zur Formel $Cu_3Si_4O_{11} \cdot 13\,H_2O$ oder $(Cu_{3/4}H_{3/4})SiO_3 \cdot 3\,H_2O$ führen.

C. Klein (4) publicirt ein umfassendes Material über optische Studien am *Granat*. Ohne auf das Detail eingehen zu können, sei nur das allgemeine Resultat formulirt, welches sich gegen Mallard's bekannte Annahmen von Subindividuen anderer Krystallsysteme, als des tesseralen, richtet. Es wird eine jede ursprüngliche molekulare Doppelbrechung geleugnet und alle beobachtete Anomalie auf secundäre Störungen, Con-

(1) Unter Benutzung einer vom Verfasser des citirten Referats, C. Hintze, vorgenommenen Correctur. — (2) Monatsh. Chem. 4, 913. — (3) Chem. News 48, 109. — (4) Jahrb. Min. 1883, 1, 87.

traction der Masse bis zur Entstehung von Trennungsklüften zurückgeführt und die Abhängigkeit dieser secundären Doppelbrechung von den Begrenzungselementen nachgewiesen. — Weiter haben wir der Arbeit die folgenden, von P. Jannasch ausgeführten Analysen des optisch geprüften Materials zu entnehmen :

1. Weifser Granat von Auerbach, ∞O. — 2. und 3. Braunrother Granat von der Mussaalp; ∞O . 2O2 und 2O2 . ∞O. — 4. Gelber Granat von Ciklowa, Banat, ∞O mit unvollzähligem 4O$\frac{4}{3}$. — 5. Gelber Granat vom Vesuv, ∞O . 2O2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	X [1])	Summe
1.	41,80	20,91	—	2,01	0,18	33,48	0,82	0,42 [2])	0,38 [3])	100
2.	38,12	18,35	7,17		0,13	35,40	0,02	0,42	0,74	100,35
3.	38,94	17,42	7,62		0,56	34,76	0,37	0,34	0,51	100,52
4.	39,74	19,23	—	5,14	0,13	35,48	0,56	0,61	0,53	101,42
5.	39,83	20,16	1,03	1,21	0,46	35,42	0,97	0,33	1,04	100,45

[1]) Glühverlust. — [2]) Spectralanalytische Spuren von Kali und Lithion. — [3]) Keine Kohlensäure.

Spec. Gew. 1. = 3,47; 2. und 3. = 3,633; 4. = 3,571; 5. = 3,572.

C. N. Kulibin (1) beschreibt ein 9 cm zu 7,5 cm grofses Krystallfragment (2O2 . ∞O . mOn) eines *Grossulars* vom Flusse Wiluj, Ostsibirien. — F. Heddle (2), A. Liversidge (3), Th. N. Tschernyschow (4) und W. F. Fontaine (5) liefern *Granat*analysen :

1. *Granat* von den Leiter Musselklippen, Ben Hope, Schottland, in ∞O krystallisirt, von Heddle analysirt. — 2. *Andradit*, in ∞O krystallisirt, von Wallerawang, Neusüdwales, von Liversidge analysirt. — 3. *Grossular*, in ∞O undeutlich krystallisirt, von Mudgee, Neusüdwales, von Demselben analysirt. — 4. *Mangangranat*, in 2O2 krystallisirt, aus Topas führendem Granit von der Blum'schen Grube, Ilmengebirge, von Th. N. Tschernyschow analysirt. — 5. *Mangangranat* von Scheich-Dzeli, Chiwa, von P. D. Nikolajew analysirt. Beide Analysen der Mangangranaten führen zu der von der gewöhnlichen abweichenden Formel $\overset{II}{R}_4\overset{III}{R}_4Si_6O_{20}$. — 6. *Spessartin*, in körnigen, lose verbundenen Massen, mit Helvin (6) innig gemengt, von

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 393. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 611. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 92. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 392. — (5) Sill. Am. J. [3] 25, 334. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1882.

einer Glimmergrube in Amelia County, Virginia, von W. F. Fontaine beschrieben, von C. M. Bradbury analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Summe
1.	35,00	21,54	2,82	26,54	4,46	7,11	2,31	0,14	—	99,92
2.	34,17	3,25	29,44	0,93	0,55	28,30	—	0,32	1,98	99,47 [1])
3.	40,52	19,91	0,29	3,16	3,70	32,24	Spur	—	0,25	100,07
4.	36,60	21,46	6,48	10,90	20,86	2,27	0,24	0,28	—	99,09
5.	35,21	23,32	5,71	15,43	16,41	1,39	1,13	0,14	—	98,74
6.	36,34	12,63	—	4,57	44,20	1,49	0,47	Spur	—	99,70.

[1]) Einschliefslich 0,34 Proc. K_2O und 0,19 Proc. Na_2O.

Spec. Gew.: 1. = 4,127; 4. = 4,15; 5. = 4,153; 6. = 4,20.

Eine Notiz über die Löslichkeit einiger *Granat*varietäten nach vorausgegangener Schmelzung siehe unter Vesuvian (1). — A. Gorgeu (2) erhielt bei der Einwirkung eines mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffstromes auf ein Gemenge von Thon und Manganchlorür *Spessartin*, in 0,03 bis 0,05 mm grofsen Krystallen (2 O 2):

1. Künstlicher Spessartin. — 2. Werthe der Formel $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$.

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO MgO	Summe
1 (gef.).	36,10	21,25	42,70	Spur	100,05
2 (ber.).	36,30	20,75	42,95	—	100.

Spec. Gewicht des künstlichen Spessartins = 4,05; des natürlichen 3,80 bis 4,30.

C. Hintze (3) beschreibt ein neues Vorkommen des *Danburits* (4) vom Scopi, Graubündten. Die Messungen stimmen mit den an dem amerikanischen Vorkommen vorgenommenen gut überein und liefern die neuen Flächen: $6\check{P}\infty$, $7\check{P}\infty$, $^2/_7\check{P}\,^4/_{13}$, $^7/_2\check{P}\,^7/_5$ und $^2/_3\bar{P}\infty$. Dem Typus nach unterscheiden sich die Krystalle des neuen Fundorts von den amerikanischen durch das Vorwalten der Pyramide $2\check{P}4$, die man, wenn der Schweizer Fund der ältere gewesen wäre, wohl als Grundpyramide gewählt haben würde, sowie durch das Fehlen von 0P. C. Bodewig (5), A. Schrauf (6) und E. Ludwig (7)

(1) Vgl. diesen JB. S. 1875. — (2) Compt. rend. **97**, 1303. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 296; Nachtrag **7**, 591. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 1443. — (5) Zeitschr. Kryst. **7**, 391. — (6) Zeitschr. Kryst. **7**, 391. — (7) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **86**, 270.

liefern Analysen, welche sämmtlich unter einander und mit denen des amerikanischen Vorkommens gut übereinstimmen :

1. und 2. Bodewig. — 3. A. Schrauf. — 4. E. Ludwig. — 5. Werthe der Formel $CaB_2Si_2O_8$.

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	48,77	27,92	0,08	0,26	22,92	—	99,95	2,986
2 (gef.).	48,55	28,26	0,08	0,20	22,87	—	99,96	—
3 (gef.).	48,92	26,88 [2])	1,87		21,97	0,36	100	—
4 (gef.).	48,52	28,77	Spur		23,03	—	100,62 [3])	2,985
5 (ber.).	48,78	28,46	[illegible]		22,76	—	100	—

1) Glühverlust. — 2) Aus der Diff[illegible]immt. — 3) Einschliefslich 0,30 Proc. MgO.

W. F. Fontaine (1) [illegible]rte die Analyse eines mit dem oben erwähnten Spessartir[illegible] vorkommenden *Helvin*. Wir haben die Analyse nach [illegible]nderen Quelle schon im vorjährigen JB. (3) reproduci[illegible]

G. Tschermak (4) b[illegible]et nach Analogie Seiner Feldspaththeorie die Glieder [illegible] *Skapolithreihe* als isomorphe Mischungen zweier extren[illegible]ate, welche Er als *Meionit* und *Marialith* bezeichnet, [illegible]ie in gewissen Meioniten und im Marialith vom Vesuv wenigstens annähernd rein vorkommen. Meionit hat die Formel $Ca_8Al_{12}Si_{12}O_{50}$ (im folgenden mit Me bezeichnet), Marialith $Na_8Al_6Si_{18}O_{48}Cl_2$(Ma). Die procentische Zusammensetzung beider hypothetischer Silicate ist unten gegeben. Die Frage nach der Rolle des jedenfalls auch wesentlichen Gehalts an Kohlensäure und Schwefelsäure läfst Tschermak wegen ungenügenden Analysenmaterials vorläufig offen. Morphologisch stehen sich alle Glieder der Skapolithreihe sehr nahe; sie sind sämmtlich quadratisch, und zwar, wie aus der Vertheilung von Erhabenheiten auf den Flächen und aus den Aetzfiguren geschlossen werden kann, pyramidal hemiedrisch. Die Polkantenwinkel schwanken zwischen den engen Grenzen von 43°48′ (Meionit vom Vesuv nach Rammelsberg) und 44°4′ (Mizzonit nach Scacchi). Alle sind ferner spaltbar nach

(1) Sill. Am. J. [3] 25, 338. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1881. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1551. — (4) Monatsh. Chem. 4, 851.

∞P∞, weniger gut nach ∞P. Beigefügt wurden der Zusammensetzung der Grenzsilicate einige schon früher (1) reproducirte, von Sipöcz ausgeführte Analysen, weil die neue Publication wichtige Correcturen in Bezug auf den Chlorgehalt (früher zu niedrig gefunden) enthält :

1. *Meionitsilicat* (Me). — 2. *Marialithsilicat* (Ma). — 3. bis 5. *Skapolithe*, 3. von Malsjö, 4. von Arendal, 5. von Gouverneur, sämmtlich von Sipöcz analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	Cl	SO_3	CO_2	H_2O
1.	40,31	34,60	—	25,09	—	—	—	—	—	—
2.	63,83	18,26	—	—	14,66	—	4,20	—	—	—
3.	52,48	25,56	0,39	12,44	6,52	0,79	1,70	0,58	0,14	0,61
4.	52,57	24,24	0,26	11,57	7,19	0,42	1,63	0,90	0,39	0,69
5.	52,65	25,32	0,11	11,30	6,64	1,58	2,14	0,14	—	0,42.

Summen : 1. = 100; 2. = 100,95; 3. = 101,21; 4. = 99,86; 5. = 100,53 (einschliefslich 0,23 Proc. MgO).

Nach dem vorhandenen Analysenmaterial (soweit solches brauchbar ist), giebt nun Tschermak folgende Systematik der Mineralien der Skapolithreihe:

I. Mischungen von Me bis Me_3Ma_1; durch Säure vollkommen oder beinahe vollkommen zersetzbar.

a. *Meionit* (*Meionit*, Hauy).

b. *Wernerit* (*Paranthin*, Hauy; *Wernerit*, D'Andrada z. Th.; *Skapolith*, Werner z. Th.; *Nuttalit*, Brooke; *Glaukolith*, Fischer; *Strogonowit*, Hermann; *Paralogit*, Nordenskiöld).

II. Me_3Ma_1 bis Me_1Ma_2, unvollkommen zersetzbar.

a. *Mizzonit* (*Mizzonit*, Scacchi).

b. *Skapolith* (*Wernerit*, D'Andrada z. Th.; *Skapolith*, Werner z. Th.; *Ekebergit*, Berzelius; *Scolexerose*, Beudant; *Porzellanit*, v. Kobell; *Passauit*, Naumann).

III. Me_1Ma_2 bis Ma, unzersetzbar.

a. *Marialith* (*Marialith*, vom Rath).

b. *Riponit* (*Dipyr*, Hauy; *Prehnitoid*, Blomstrand).

Als Veränderungsproducte (abgesehen von den Pseudomorphosen) giebt Tschermak an :

Atheriastit, Weibye; *Algerit*, Hunt; *Wilsonit*, Hunt; *Couseranit*, Charpentier; *talkartiger Skapolith*, Schumacher; *Micarell*, Abilgaard.

(1) Vgl. JB. f. 1881, 1382.

F. Heddle (1) analysirte zwei schottische *Skapolithe* :

1. Grauer, unvollkommener Krystall, mit Zoisit in Kalk von Milltown, Glen Urquhart, Rosshire. — 2. Krystalle, durch Auflösen des Marmors von Tiree erhalten.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	45,90	27,37	Spur	2,95	—	20,21	0,31	0,32	0,58	2,09
2.	48,92	22,10	3,16	1,51	0,54	7,75	2,77	6,06	1,28	5,69.

Summen : 1. = 99,73; 2. = 99,78.

Spec. Gew. 1. = 3,004.

Th. N. Tschernyscho (2) rechnet zum *Skapolith* ein Mineral, welches mit S ad Glimmer im Ilmengebirge vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3		H_2O	Fe	Summe
54,6	23,4		9,03	Spur	100,29.

J. Lorenze *Nephelin* in Krystallen (Nr. 1) und in derl , mit Arfvedsonit und Feldspath gemengt, enit von Tunugdliarfik, Südgrönland :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO		Na_2O	Cl	X[1])	Summe	Sp. G.
1.	43,39	32,28	0,92	0,70		16,52	Spur	—	99,43	2,60
2.	41,87	33,94	0,70	0,47	6,68	15,03	Spur	0,94	99,63	2,63.

[1]) Glühverlust.

Derselbe (4) analysirte *Sodalith* aus dem Sodalithsyenit im Julianehaabdistricte, Südgrönland. Das Mineral ist in grünen Dodekaëdern krystallisirt, welche von Erbsengröſse bis 2 cm Durchmesser in Arfvedsonit, Feldspath oder Eudialyt eingewachsen sind :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Cl	Summe	Sp. Gew.
36,50	31,53	0,19	0,25	26,30	0,18	7,30	102,25	2,31.

F. J. Wiik (5) untersuchte die Aetzfiguren einer gröſseren Anzahl von *Glimmer*varietäten. — Ueber mehrere *Glimmer*arten als Umwandlungsproducte des Korunds siehe daselbst (6).

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 198. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 392. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 608. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 608. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 187. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1885 f.

G. Starkl (1) analysirte *Biotit*, den Hauptbestandtheil es Glimmerdiorits von Christianberg im Böhmerwalde (2). Inter dem Mikroskope sind zahlreiche aus Apatit bestehende Einschlüsse zu erkennen. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
39,538	13,451	8,069	0,141	4,892	3,385	22,525	4,132	1,224.

umme = 99,544 (einschliefslich 1,495 Proc. H_2O und 0,692 Proc. Apatit).

Spec. Gew. = 2,811.

M. U. Hollrung (3) untersuchte *Rubellan* und kam u dem Resultate, dafs sehr verschiedenartige Substanzen mit iesem Namen belegt werden. So ist namentlich derjenige aus em Basalttuff von Kostenblatt specifisch verschieden von den Vorkommnissen aus dem Tuff von Schima und der Lava vom aacher See. Auf das letztgenannte Vorkommen beziehen ich die unten reproducirten Analysen und zwar ist Nr. 1 die m wenigsten, Nr. 3 die am meisten zersetzte Substanz. Die ikroskopische Untersuchung ergab, dafs der Rubellan nie vollommen homogen ist; Beimengungen von unbestimmbaren Krystallnadeln (kein Rutil) sind die häufigsten. Entstanden ist der ubellan am wahrscheinlichsten aus Magnesiumglimmer, so ng auch gelegentlich die Verknüpfung mit Augit ist :

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Fl
a.	36,25	0,88	14,88	28,04	3,24	11,18	1,87	1,25	3,29	—
b.	35,90	0,65	15,34	27,69	3,24	11,31	1,59	1,38	3,31	—
a.	36,99	0,61	18,17	22,19	1,81	11,75	1,66	1,58	3,59	1,32
b.	36,97	0,80	17,94	22,81	1,50	11,97	1,60	1,42	3,61	—
a.	36,63	1,08	17,11	25,83	1,19	11,78	1,88	0,39	4,51	1,19
b.	37,09	1,24	17,02	25,96	1,19	11,53	2,01	0,38	4,66	—

Summen : 1a. = 100,88; 1b. = 100,41; 2a. = 99,67; 2b. = 98,62; 3a. = 101,59; 3b. = 101,08.

J. W. Mallet (4) citirt die von Tween ausgeführte Analyse eines aus Granit von Pihra-Hazáribágh, Bengalen, stammenden *Lithionglimmers* :

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 639. — (2) Vgl. diesen JB. unter Geologie. — (3) Min. Petr. Mitth. **5**, 304. — (4) Ch **48**, 109.

SiO_2	Al_2O_3	Mn_2O_3	Na_2O	K_2O	Li_2O	Fl	X [1])	Summe
50,39	31,63	Spur	5,80	1,40	3,71	5,00	4,23	102,16.

[1]) Glühverlust.

Der auffallend hohe Gehalt an Natron veranlafste Ihn, den Glimmer wiederholt durch M. Page analysiren zu lassen, wofür aber nicht die von Tween untersuchte violette Varietät, sondern eine bleigraue gleichen Fundorts zur Verfügung stand. Page fand neben zweifelhaften Spuren von Cäsium 8,595 Proc. K_2O, 1,754 Proc. Li_2O, 0,609 Proc. Na_2O und 0,070 Proc. Rb_2O. Thallium liefs sich nicht nachweisen.

J. Lorenzen (1) stellt eine glimmerartige Substanz aus dem Sodalithsyenit im Julianehaabdistricte, Südgrönland, zum *Lepidolith*, ist aber geneigt, wegen der abweichenden Zusammensetzung eine neue Species anzunehmen:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
58,93	12,83	1,11	5,37	7,63	9,07	4,99	99,93	2,81.

Weitere *Glimmer*analysen vgl. unter Geologie (Gänge).

P. D. Nikolajew (2) liefert eine Analyse des *Walujewit*:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
16,39	43,40	1,57	0,60	13,04	20,38	4,40	99,78	3,075.

[1]) Glühverlust.

Ueber eine *Chloritoid*analyse vgl. Geologie unter Chloritoidschiefer.

Nach A. Brun (3) enthält ein *Ripidolith*, welcher in grünen, zerreiblichen Massen in Moränengeröll am Mont Blanc vorkommt:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe
26,60	18,02	29,67	15,85	9,98	100,12.

A. Liversidge (4) rechnet ein röthliches, schieferiges Mineral vom Rocky Ridge, Neusüdwales, zum *Chlorit*:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
61,95	24,12	1,22	3,40	7,85	Spur	1,34 [1])	99,88.

[1]) Bei 105°.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 610. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 634. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 390. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 90.

A. Funaro und L. Busatti (1) identificiren ein chlorit-iches Mineral von Bottino bei Serravezza mit F. Sand-ger's (2) *Aphrosiderit*, indem Sie die Resultate der unten benen Analyse mit denen von E. Erlenmeyer (3) und Ties (4) vergleichen :

	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O	CO_2	Summe	Spec. Gew.
9	21,63	4,27	34,53	4,82	7,00	4,12	100,06	2,8 bis 2,9.

F. A. Genth (5) beschreibt *Talk* von Castle Rock, Dela-County, Pennsylvania, welcher mit einem Mantel von aligem *Anthophyllit* umgeben ist :

1. *Talk*. — 2. Werthe der Formel $H_2(Mg_{9/10}Fe_{1/10})_3Si_4O_{12}$. — 3. *Antho-it*.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	NiO	MgO	Na_2O	K_2O	X [1])
ef.).	62,48	0,59	0,13	4,95	—	0,16	27,60	—	—	4,81
er.).	61,92	—	—	5,57	—	—	27,86	—	—	4,65
ef.).	56,88	2,45	Spur	9,20	0,28	0,17	28,50	0,18	0,03	2,28.

[1]) Glühverlust.

Summen : 1. = 100,92 (einschließlich 0,20 Proc. Chromeisen und n von TiO_2); 2. = 100; 3. = 99,97.

Spec. Gewicht : 1. = 2,789; 3. = 2,983.

F. Heddle (6) analysirte :

1. *Steatit*, Adern im Hornblendegneis in der Nähe des Cape Wrath, tland, bildend. — 2. *Steatit* in runden Klümpchen von Shinness, tland.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
9,11	0,46	2,65	3,25	0,23	0,43	28,67	5,16	99,96	2,797
7,09	1,59	—	1,82	—	—	23,30	6,04	99,84	—

Einige *Serpentin*analysen siehe unter Geologie (Metamor-mus).

K. Pettersen (7) nennt eine aus *Enstatit* und Magnesit wesentlichen neben Chromeisen und Eisenkies als accesso-ien Bestandtheilen zusammengesetzte Felsart nach dem dorte, Sagvand bei Tromsö, *Sagvandit*.

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 435. — (2) Vgl. JB. f. 1850, 739. — (3) Vgl. f. 1860, 773. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 1124. — (5) Separatabdruck aus Philos. Soc. Proc. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 190 und 612. — ahrb. Min. 1883, **2**, 247.

F. Heddle (1) analysirte *Paulit* aus Dioritgängen und losen Blöcken von Craigh Buroch, Banffshire, Schottland :

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
51,46	4,02	12,67	0,69	5,30	24,23	0,25	0,74	0,52	99,88.

A. Funaro und L. Busatti (2) publiciren eine Analyse des *Wollastonits* von S. Vito, District Sarrabus, Sardinien. Das Mineral bildet in dem Silberadern führenden Gesteine radialstängelige Gruppen, organischen Gebilden, etwa Oldhamia täuschend ähnlich. Die Identität mit Wollastonit liefs sich theils durch die reproducirt e, theils durch einige Winkelmessungen nachweisen :

1. Analyse. — 2. Dieselbe n g des beigemengten Brauneisens.

	SiO_2	CaO	MgO	[illegible]	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	49,78	45,12	1,20	[illegible]	0,60	98,90	2,7 bis 2,8
2 (corr.).	51,80	46,95	1,25	[illegible]	—	100	—

Eine weitere Notiz über W *nit* vgl. unter Feldspathe.

H. Bücking (3) führt ngen, welche sich am *Bronzit* vom Ultenthal auf $\infty \bar{P} \infty$ hten lassen, auf Zwillingsbildungen zurück, vielleicht d uck entstanden, welcher bei der theilweisen Umwandlung des den Bronzit enthaltenden Olivinfelses in Serpentin ausgeübt wurde. — F. Becke (4) stellt die mikroskopischen Unterschiede zwischen *Bronzit* und *Augit* tabellarisch zusammen.

A. Kenngott (5) unterwirft die von Wiik (6) mitgetheilten *Augit-* und *Hornblende*analysen einer Berechnung und findet, dafs die Augite sämmtlich, die Hornblenden ebenfalls mit Ausnahme der unter C analysirten, welche zu viel Kieselsäure enthält, sich der Formel $RSiO_3$ unterordnen, wenn Al_2O_3 als Stellvertreter dieser Atomgruppe betrachtet wird. — C. Dölter (7) publicirt Analysen von *Augiten* aus Gesteinen der Capverd'schen Inseln. Sofern nicht das Gegentheil angegeben ist, rühren die Analysen von Dölter selbst her :

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 194. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 435. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 502; vgl. van Weroecke's Arbeit, diesen JB. unter Diallag. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 5, 527. — (5) Jahrb. Min. 1883, 2, 171. — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1555. — (7) Min. Petr. Mitth. [2] 5, 224.

1. Aus Nephelinbasalt von Ribeira das Patas. — 2. Aus einem Auswürfling von Pico da Cruz, Insel St. Antáo. — 3. Loser Krystall vom Garzathale. — 4. Loser Krystall von Aguas das caldeiras. — 5. Aus Dolerit von St. Vincent. Analysirt von F. Kertscher. — 6. Aus Leucitit vom Siderað. Analysirt von F. Kertscher. — 7. Aus Phonolith von Praya. — 8. Aus Tephrit von Pico da Cruz.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	Summe
1.	40,81	14,24	7,89	5,95	—	16,01	14,35	0,61	99,86
2.	36,79	16,97	15,37	2,23	—	18,90	8,99	0,60	99,85
3.	44,11	9,66	4,95	5,43	—	21,92	14,06	—	100,13
4.	45,79	7,89	3,51	4,81	—	21,60	14,81	1,55	99,96
5.	45,14	8,15	5,25	5,20	—	19,57	14,76	1,46	99,53
6.	38,22	13,08	9,29	9,14	—	14,80	11,73	4,32	100,58
7.	43,99	14,01	2,09	8,84	0,30	19,42	10,88	1,09	100,62
8.	37,20	16,93	15,07	3,55	—	14,81	6,89	5,06	99,51.

Dölter (1) leitet aus diesen Analysen folgende Formeln ab :

1. $Mg\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $3\,MgAl_2SiO_6$, $4\,CaMgSi_2O_6$, $2\,Ca\overset{II}{Fe}Si_2O_6$;
2. $2\,CaAl_2SiO_6$, $2\,MgAl_2SiO_6$, $\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $3\,Ca\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $6\,CaMgSi_2O_6$;
3. $10\,MgCaSi_2O_6$, $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $2\,CaAl_2SiO_6$;
4. $16\,CaMgSi_2O_6$, $2\,\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $CaAl_2SiO_6$, $Na_2\overset{III}{Fe_2}SiO_6$;
5. $11\,CaMgSi_2O_6$, $Mg\overset{II}{Fe}Si_2O_6$, $2\,Ca\overset{II}{Fe}Si_2O_6$, $2\,MgAl_2SiO_6$, $Mg\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $Na_2Al_2SiO_6$;
6. $Na_2Al_2SiO_6$, $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $MgAl_2,SiO_4$, $4\,CaMgSi_2O_4$;
7. $21\,CaMgSi_2O_6$, $2\,Ca\overset{II}{Fe}Si_2O_8$, $8\,\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $2\,CaAl_2SiO_6$, $Na\overset{III}{Fe_2}SiO_6$;
8. $6\,CaMgSi_2O_6$, $Ca\overset{II}{Fe}Si_2O_6$, $2\,Ca\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $2\,CaAl_2SiO_6$, $Mg\overset{III}{Fe_2}SiO_6$, $\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $3\,Na_2Al_2SiO_6$.

G. vom Rath (2) fand am *Diopsid* die neuen Flächen —3P3 und —3P∞. — Nach G. Freda (3) erwies sich ein blau gefärbter *Augit* kupferhaltig. Der Fundort wird in dem uns allein zugänglichen Referat nicht angegeben, ist aber wohl, nach Analogie mit anderen gleichzeitig beschriebenen Mineralien, Monte Somma :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CuO	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
42,73	1,06	4,22	0,94	17,80	24,18	100,93	3,19.

(1) Hinsichtlich Dölter's Ansichten über die Zusammensetzung der Augitmineralien vgl. JB. f. 1880, 1454; f. 1879, 1228; f. 1878, 1250. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 46. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 49[illegible]

Nach A. Schrauf (1) fand Scharizer in dem Basalt von Jan Mayen einen *chromhaltigen Augit* von bouteillengrüner Farbe. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	X [1])	Summe
51,8	1,6	0,7	2,4	3,5	22,2	17,4	0,1	99,7.

[1]) Glühverlust.

Die Abwesenheit von Einschlüssen chromhaltiger Mineralien wurde ausdrücklich constatirt. — J. A. Krenner (2) beobachtete an bisher dem Jadeit zugerechneten Mineralien aus Birma eine dem Diopsid ähnliche Spaltbarkeit und ein dieser Species zukommendes optisches Verhalten. Er rechnet deſshalb das Material zum *Nephrit.* H. Fischer (3) weist dagegen auf den von Damour (4) gefundenen Thonerdegehalt hin. J. A. Krenner (5) ist in Folge dessen geneigt, in der Substanz eine neue Species, einen *Natronthonerdeaugit,* anzusprechen.

L. van Werveke (6) beschreibt Feldspathe aus dem Olivingabbro vom Store Bekkafjord und aus dem Labradorfels von Hitteroe, Norwegen, sowie *Diallag* aus dem Gabbro des Radauthales, Harz, deren eigenthümliche Zwillingsbildungen Er auf Druck nach der Verfestigung des Gesteins zurückzuführen geneigt ist, so daſs Analogien mit den durch künstlichen Druck bei dem Kalkspathe entstehenden Zwillingen vorliegen würden. — A. Cathrein (7) analysirte *Diallage* mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Chrom und Titansäure :

1. und 2. Wildschönauer Thal, Tirol. — 3. Ehrsberg im Wiesenthal, Baden (8).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	49,25	0,70	5,60	0,20	0,45	7,15	21,31	14,41	0,82	1,86
2.	50,41	0,88	4,05	0,60	0,11	6,57	21,34	15,33	0,42	1,55
3.	51,34	0,58	5,35	0,43	0,48	4,42	21,12	14,08	0,15	0,84

(1) Jahrb. Min. 1883, **2**, 85. — (2) Jahrb. Min. 1883, **2**, 173. — (3) Jahrb. Min. 1883, **2**, 80. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1395. — (5) Jahrb. Min. 1883, **2**, 173. — (6) Jahrb. Min. 18[illegible], **2**, 97; vgl. Bücking's Arbeit, dieser JB. S. 1888. — (7) Zeitschr. Kryst. **7**, 249. — (8) Dasselbe Mineral wurde schon von Th. Petersen analysirt (vgl. JB. f. 1881, 1391), welcher Spuren von Cu, Mn und Ni angiebt, von denen aber Cathrein nur Mn nachweisen konnte.

Aufserdem Glühverlust : 1. = 0,30 Proc.; 2. = 0,37 Proc.; 3. = 0,70 Proc.
Summen : 1. = 102,05; 2. = 101,63; 3. = 99,49.

Unter Annahme isomorpher Vertretung von SiO_2 und TiO_2 (von der Abwesenheit aller Titanmineralien hatte man sich vorher überzeugt) führen die Analysen zu folgenden Verhältnissen :

	$\overset{I}{R}_6Si_3O_9$	:	$\overset{II}{R}_3Si_3O_9$	:	$\overset{III}{R}_2Si_3O_9$	:	$\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_4O_9$
1.	3	:	65	:	2	:	6
2.	3	:	76	:	2	:	5
3.	1	:	55	:	7	:	3.

A. Cossa (1) fand einen *Diallag* aus einem doloritähnlichen Gesteine von Casone Braccia im Val Malenco, Veltlin, zusammengesetzt aus :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
47,84	6,94	14,65	16,50	12,91	0,40	99,24.

J. Lorenzen (2) giebt als Fundorte des grönländischen *Aegirin* Kangerdluarsuk, Siorarsuit und Kumernit an, wo sich das Mineral in stark gestreiften Krystallen der Form $\infty P . \infty P \infty . \infty P \infty . P$ vorfindet. Die Resultate der Analyse führen zur Formel $Na_4\overset{II}{R}\overset{III}{R}_4Si_8O_{25}$ (3).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
49,04	1,80	29,54	4,82	2,70	13,31	101,21	3,63.

Spuren von MnO, MgO und K_2O.

V. Fino (4) analysirte einen *Rhodonit* von Viù, Provinz Turin, welcher, an sich rosenroth, mit einem schwarzen Verwitterungsproduct innig verwachsen ist :

SiO_2	MnO	FeO	CaO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
44,31	48,77	1,53	4,44	1,25	100,30	3,65.
44,24	48,64	1,48	4,57	1,23	100,16	

[1]) Glühverlust.

Ueber künstlichen Rhodonit siehe unter Olivingruppe (5).

Eine Analyse des *Anthophyllit* siehe Talk (6).

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 629. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 607. — (3) Nicht $Na_4\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2Si_8O_{25}$, wie das uns allein zugängliche Referat angiebt. *F. N.* — (4) Gazz. chim. ital. 13, 277. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1876 (Tephroit). — (6) Vgl. diesen JB. S. 1887.

A. Schrauf (1) beobachtete an einer schwarzen *Hornblende* aus dem Basalte von Jan Mayen den Einflufs einer Temperaturerhöhung auf den Werth des Prismenwinkels. Er fand denselben bei 9,6° = 124°31′ 27,6″ ± 0,88″, bei 29,9° = 124°31′ 30,2″ ± 0,73″, also für ein Temperaturintervall von 20,3° eine Winkeldifferenz von 2,6″. — A. Kenngott's Kritik der Wiik'schen *Hornblende*analysen wurde oben (2) citirt. — G. Starkl (3) untersuchte die *Hornblende* aus dem Glimmerdiorite (4) von Christianberg im Böhmerwalde :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	[illegible]	CaO	MgO	H_2O	Summe
53,837	3,786	3,505	0,080	[illegible]	10,322	19,496	1,044	98,903.

Spec. [illegible] = 2,925.

A. Liversidge (5) anal[illegible] :

1. *Hornblende* vom Mount [illegible] am Mudgee Road, Neusüdwales. — 2. *Asbest* von Cow Flat, Neusüd[illegible]

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	[illegible]	CaO	MgO	Na_2O	X [1])	Summe
1.	50,44	6,19	1,25	—	[illegible]	[illegible]8,70	11,14	1,16	0,60	99,48
2.	49,45	9,69	16,33	5,15	[illegible]	[illegible]1,97	Spur	—	1,94	100 [2]).

[1]) Glühverlust. — [2]) Einschliefs[illegible] proc. hygroskopisches Wasser; welcher Bestandtheil aus der Differenz bestimmt w[illegible], ist nicht angegeben.

Spec. Gew. : 1. = 3,003; 2. = 3,02.

F. J. Wiik (6) betrachtet aus optischen Gründen den *Marmairolith* von Långban, welchen Holst zum Enstatit gestellt hatte, als eine Mangan und Natrium enthaltende Varietät des *Grammatit* (*Richterit*).

H. Fischer (7) untersuchte die von Seubert und Linck (8) analysirten *Nephrite* mikroskopisch und machte besonders auf den Gehalt an Magneteisen aufmerksam (so namentlich bei der Probe zu Nr. 4 der citirten Analysen), welcher Analysenfehler im Gefolge haben mufs, wenn nicht vorher der Magnetstab angewandt wird.

(1) Jahrb. Min. 1883, **2**, 84. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1888. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 640. — (4) Vgl. diesen JB. unter Geologie. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **8**, 88 und 89. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 189. — (7) Jahrb. Min. 1883, **2**, 80. — (8) Vgl. JB. f. 1882, 1560.

Nach J. Lorenzen (1) macht der *Aenigmatit* Breithaupt's, welchen Derselbe als eine Pseudomorphose nach *Koelbingit* ausdeutete, einen durchaus frischen Eindruck. An Krystallen von Naujakasik, Grönland, wurde ∞P = 114° und das spec. Gewicht zu 3,80 bestimmt.

Derselbe (2) macht darauf aufmerksam, daſs das als *Arfvedsonit* bestimmte Mineral aus Grönland gewöhnlich nicht diesem beizuzählen ist, sondern zum Aegirin gehört. Aechter Arfvedsonit kommt in Krystallen der Form ∞P.∞P∞.P.2P∞ bei Siorarsuit und Kangerdluarsuk vor, ist niemals gestreift, frisch schwarz, verwittert oberflächlich grau. Der Winkel ∞P wurde zu 103°37′ bis 104°48′ gemessen und die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	X [1])
43,85	4,45	3,80	33,43	0,45	4,65	0,81	8,15	1,06	0,15.

[1]) Glühverlust.

Summe = 100,89.

Spec. Gew. = 3,44.

Die Analyse führt zu der Formel 11 $\overset{II}{R}SiO_3$, $\overset{III}{R}_2O_3$.

Barrois (3) beschrieb *Glaukophan* führende Gesteine von der Insel Groix, Departement Morbihan.

A. v. Lasaulx (4) fand in einem Cordieritgneisauswürfling des Laacher Sees *Cordierit* der Form ∞P.0P.½P.P̆∞ in Zwillingen nach zwei Gesetzen miteinander verbunden; das häufigere ist: Zwillingsebene ∞P, das seltenere Zwillingsebene ∞P̆3. Da sich an anderen Cordieritgneisen, ja selbst an anderen Laacher Auswürflingen solche Zwillinge nicht vorfanden und der speciell beschriebene um Granat und Cordierit herum Schmelzzonen beobachten lieſs, so ist v. Lasaulx geneigt, in dieser intensiven Wärmeeinwirkung auch die Ursache der Zwillingsbildung zu finden. — P. Groth (5) fand unter Topasgeschieben aus Brasilien einen von ∞P̆3.∞P̄∞.P gebildeten

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 607. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 606. — (3) Compt. rend. **97**, 1446. — (4) Zeitschr. Kryst. **8**, 76. — (5) Zeitschr. Kryst. **7**, 594.

Krystall, welcher sich bei der Bestimmung des spec. Gewichts (durch Schichtel und Jost zu 2,6699 bis 2,6708 gefunden) als farbloser *Cordierit* erwies.

Im folgenden sind Analysen von *Pinit* und verwandten Substanzen zusammengestellt :

1. *Pinit*, spargelgrün, aus Gneis vom Ufer des Burn of Craig, Aberdeenshire, Schottland, von F. Heddle (1) analysirt. — 2. *Chlorophyllit*, theils grün, theils bräunlich, ebendaher von Demselben analysirt. — 3. *Gigantolith*, undeutliche Krystalle, an einem Ende anscheinend in Muscovit übergehend, vom Hafendamme von T[illegible] Aberdeen, Schottland, von Demselben analysirt. — 4. *Pinitähn*[illegible]*stanz*, derb, meergrün, aus Serpentin, Hanging Rock, Neusüdwales, vo[illegible]a analysirt, von A. Liversidge (2) publicirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	[illegible]	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	41,22	28,50	0,16	5,48	[illegible]	0,92	6,61	10,37	0,95	5,67
2.	41,27	28,88	—	5,21	[illegible]	0,86	6,63	10,08	1,41	5,81
3.	41,31	28,71	14,18	—	[illegible]	0,47	2,61	6,56	1,64	4,25
4.	35,72	38,60	—	8,64	[illegible]	0,61	5,40	—	—	10,96

Summen : 1. = 99,98; 2. = [illegible]8; 3. = 100,73; 4. = 99,93.

Spec. Gew. : 1. = 2,911; 2.[illegible]15; 3. = 2,898; 4. = 2,68.

A. Brun (3) nahm Wass[illegible]mmungen an *Piniten* aus der Auvergne vor, welche zeigten, dafs der Wassergehalt mit der durch Verringerung der Härte angedeuteten stärkeren Zersetzung wächst. Die härteste Probe enthielt nur 1,99 Proc., die weichste 3,48 Proc. Wasser, Zwischenstufen 2,46 und 2,75 Proc.

F. A. Genth (4) analysirte den durch W. E. Hidden (5) aufgefundenen *Beryll* von Alexander County, Nordcarolina :

SiO_2	Al_2O_3	Be_2O_3	FeO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
66,28	18,60	13,61	0,22	0,83	99,54	2,063.

[1]) Glühverlust.

Nach F. J. Wiik (6) ist der *Eudnophit* von Brevig, welchen man zuerst als rhombische Modification des Analcims be-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 197. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **8**, 90. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 390. — (4) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 88. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 1561. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 189.

schrieben, dann aber als angeblich tesseral mit dieser Species vereinigt hatte, doppelbrechend.

Einzeln publicirte Analysen von *Zeolithen* stellen wir im folgenden zusammen :

1. *Xonotlit*, von Gribbon und dem Ufer des Loch na Keal, Insel Mull, Schottland, von F. Heddle (1) analysirt. — 2. *Gmelinit*, von Inverell, Grafschaft Gough, Neusüdwales, von Helms analysirt, von A. Liversidge (2) publicirt. — 3. *Laumontit*, in Adern eines Schiefers vom Bathurst Road am Cox River, Neusüdwales, von A. Liversidge analysirt. — 4. *Desmin*, in farblosen Krystallen vom Viescher Gletscher, von A. Brun (3) analysirt. — 5. *Prehnit*, mit Zinkblende (4) auf Magneteisen zu Cornwall, Lebanon County, Pennsylvania, vorkommend, von F. A. Genth (5) analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	48,91	0,11	2,97[1])	40,39	0,56	1,16	0,22	4,17	100,76[2])	2,605
2.	47,70	19,31	—	10,85	0,43	1,18	0,39	20,67	100,53	2,100
3.	53,27	22,83	—	11,00	0,48	—	—	12,65	100,23	2,5
4.	57,44	15,43	—	8,71	—	—	—	18,03	99,61	—
5.	42,40	20,88	5,54	27,02	Spur	Spur	Spur	4,01	99,85	3,042.

[1]) FeO. — [2]) Einschliefslich 2,27 Proc. Mn.

F. J. Wiik (6) untersuchte die Aetzfiguren der *Feldspathe*. — Eine Notiz über eigenthümliche, vermuthlich auf Druck zurückzuführende Zwillingsbildungen an *Feldspathen* siehe unter Diallag (7). — W. Flight (8) stellte Experimente über die Einwirkung verschieden starker Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat auf *Feldspathe* und *Wollastonit* an. Die Wirkung des ersteren ist eine viel stärkere (unter gleichen Umständen löste NaHO 35,688 Proc., Na_2CO_3 1,785 Proc. Adular) und zwar wirkt, wie Flight aus Seinen mannigfaltig abgeänderten Versuchen schliefst, NaHO wesentlich als directes Lösungsmittel der feldspathigen Substanz und des Wollastonits, da der Siliciumgehalt in dem gelösten Theile demjenigen in der ursprünglichen Substanz sehr nahe kommt.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 192. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **8**, 891. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 389. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1832. — (5) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 88. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 188. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1890. — (8) Chem. Soc. J. **41**, 159.

J. Meschtschersky (1) untersuchte die Einwirkung von *Humus* auf *Orthoklas*, theils durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, theils durch monatelanges Aussetzen der Einwirkung der Luft. Er fand, dafs dabei die Ausscheidung der Kieselsäure, der Thonerde und des Natrons am leichtesten, die des Kali's am schwersten erfolgt. Der angewandte Humus war durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Traubenzucker dargestellt worden und enthielt 57,17 Proc. Kohlenstoff, 4,59 Proc. Wasserstoff, 37,96 Proc. Sauerstoff und 0,28 Proc. Asche. Die Analyse des zur Verwendung gelangenden Orthoklas ergab :

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe
65,02	23,93	0,25	7,21	4,30	100,80.

F. A. Genth (2) beschreibt Umwandlungen von *Orthoklas in Albit* aus dem Gneis von Delaware County, Pennsylvania :

1. *Albit*krystalle, meist Zwillinge, welche entweder auf dem rothen Orthoklas (Nr. 2, von F. A. Genth jun. analysirt), aus welchem sie gleichzeitig mit Muscovit entstanden sind, oder auf einem Gemenge von Oligoklas und Albit (Nr. 3) aufsitzen. — 4. Farbloser Orthoklas in Krystallen. — 5. Weifser Orthoklas in Spaltungsstücken.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	68,52	19,44	—	—	—	11,42	0,65	—	100,03	2,604
2.	64,53	19,64	Spur	0,25	0,16	1,77	13,62	0,71	100,68	2,555
3.	65,22	21,44	0,20	—	2,07	9,36	1,16	0,58	100,03	2,620
4.	65,84	19,50	—	—	Spur	3,93	10,69	0,22	100,26[2])	2,595
5.	65,03	19,22	—	—	0,32	1,71	14,18	0,13	100,67[3])	2,572.

1) Glühverlust. — 2) Einschliefslich 0,08 Proc. BaO. — 3) Einschliefslich 0,08 Proc. P_2O_5. Spuren von MnO in Nr. 3 und 5.

G. Starkl (3) untersuchte den *Plagioklas* aus dem Glimmerdiorite (4) von Christianberg im Böhmerwalde. Mikroskopische Untersuchung und Analyse scheinen übereinstimmend auf eine Verwachsung eines *Kaliumfeldspaths* mit *Oligoklas* hinzuweisen. Das spec. Gewicht wurde (auffallend niedrig) zu 2,572 gefunden.

(1) Ber. 1883, 2283 (Corresp.). — (2) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 641. — (4) Vgl. diesen JB. unter Geologie.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
65,546	21,743	Spur	2,848	Spur	3,323	7,752	0,357	101,569.

R. Sachsse (1) analysirte die *Feldspathe (Labrador)* aus einem Flasergabbro (Nr. 1) und dem Amphibolschiefer (Nr. 2), in welchem das erstgenannte Gestein lenticulare Einlagerungen bildet. Die Proben stammen von Vierlinden bei Roßwein, Sachsen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	49,26	32,63	12,14	4,36	1,80	0,38	100,57	2,704
2.	50,18	32,78	11,80	3,82	1,04	—	99,62	2,708.

C. Baerwald (2) bestimmte die krystallographischen Elemente eines Feldspaths von Kasbek, Kaukasien, zu:

$$a : b : c = 0{,}59858 : 1 : 0{,}54796;\ bc = 91^0 6'50'';\ ac = 116^0 58'12'';\ ab = 85^0 20'24''.$$

Die von Jaffe ausgeführte Analyse ergab, daſs ein von Kalium und Calcium vollkommen freier *Albit* vorliegt, wie er in dieser Reinheit noch nicht analysirt worden war und als Typus des Endgliedes der Tschermak'schen Feldspathreihe dienen kann (3):

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
68,75	19,73	12,29	100,77	2,618.

C. Friedel und E. Sarasin (4) erhielten im weiteren Verfolge Ihrer (5) Experimente *Albit* in 0,1 bis 0,2 mm groſsen, unter dem Mikroskop gut meſsbaren Krystallen auf wässerigem Wege beim Erhitzen von Aluminiumsilicat und Natriumsilicat im Ueberschuſs bis gegen 500° im eisernen Rohr. Wurde ersteres nur in einer der Formel entsprechenden Menge zugesetzt, so erhielten Sie, wie de Schulten (6), Analcim. Bei Zusatz von Chlorkalium resultirten Gemenge von nicht immer gut krystallisirtem Albit und rautenförmigem Orthoklas; niemals schien ein Mischlingsfeldspath zwischen Orthoklas und Albit zu entstehen.

(1) Sitzungsber. Leipziger naturf. Ges. 1883, 101. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 48. — (3) Vgl. die Analyse Nr. 8 in der unten gegebenen Zusammenstellung von Feldspathanalysen. — (4) Compt. rend. 97, 290. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1401. — (6) Vgl. JB. f. 1882, 1566.

1. Gut krystallisirter Albit. — 2. Werthe der Albitformel. — 3. Gemenge von Orthoklas und Albit.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Summe
1 (gef.).	68,93	19,23	11,61	—	99,77
2 (ber.).	68,6	19,6	11,8	—	100
3 (gef.).	n. best.	18,89	8,53	3,94	—

Vereinzelt publicirte *Feldspath*analysen stellen wir im folgenden zusammen :

1. bis 3. *Orthoklas* : 1. aus dem Protogingneis des Mont Blanc, les Fournettes, 4800 m hoch, durch zahlreiche, parallel gelagerte unbestimmbare Kryställchen trübe, von A. Brun (1) analysirt; 2. aus dem Gneis am Loch Erribol, Sutherland, Schottland, roth, offenbar zersetzt; 3. aus dem Gneise von dem Ufer des Kyle of Duirness, Sutherland, Schottland, röthlichgelb, beide von F. Heddle (2) analysirt. — 4. und 5. *Mikroklin* : 4. Julianehaabdistrict, Südgrönland, wesentlicher Bestandtheil des Sodalithsyenits (3), von J. Lorenzen (4) analysirt; 5. aus orthitführendem Ganggranit des Birkenauer Thales bei Heidelberg, von Arzruni analysirt, von E. W. Benecke und E. Cohen (5) publicirt. — 6. *Oligoklas*, aus dem Gneis, Geo na Shermaig bei Cape Wrath, Schottland, analysirt von F. Heddle (2). — 7. *Plagioklas*, einem Gemische von 75 Proc. *Albit* und 25 Proc. *Anorthit* entsprechend, den unter Nr. 5 analysirten Mikroklin in dem Ganggranite des Birkenauer Thales mitunter vertretend, von Manitz analysirt, von E. W. Benecke und E. Cohen (5) publicirt. — 8. *Albit*, aus einem Protoginblock der Moräne des Glacier de Trélatite, Mont Blanc; der Spaltungswinkel beträgt 86°30′ und nach den Resultaten der Analysen würde ein zweites Beispiel eines reinen Albits vorliegen (6), von A. Brun (7) analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	66,02	19,48	Spur	0,88	—	7,84	5,60	—	99,82	—
2.	63,85	18,49	1,32	0,43	0,77	13,02	0,92	0,39	99,31 [1])	2,554
3.	64,15	19,07	1,32	0,95	0,38	11,17	1,75	0,71	100,04 [2])	—
4.	62,74	19,60	—	—	—	13,09	3,56	—	98,99	—
5.	64,14	19,31	0,83	0,48	0,14	12,35	1,88	0,65	99,78	—
6.	64,54	24,04	2,31	1,21	0,77	2,59	4,18	0,84	100,43	2,654
7.	61,5	25,5	0,2	5,1	-	0,1	7,8	1,0	101,2	—
8.	68,57	19,67	—	—	—	—	11,90	—	100,14	—

[1]) Einschliefslich 0,12 Proc. MnO. — [2]) Einschliefslich 0,54 Proc. MnO.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 389. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 189 und 190. — (3) Vgl. diesen JB. unter Sodalithsyenit (Geologie). — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 605. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 402. — (6) Vgl. oben die Arbeit C. Baerwald's. — (7) Zeitschr. Kryst. 7, 389.

Ueber verschiedene *Feldspathe* als Umwandlungsproducte des Korunds siehe daselbst (1).

A. Cathrein (2) kommt durch mikroskopische und chemische Untersuchung des *Saussurit* zu dem Resultate, daſs derselbe ein Gemenge von Feldspath (Plagioklas, seltener Orthoklas), Zoisit, Epidot, accessorisch Strahlstein, Chlorit und noch einige andere Mineralien darstellt und ein Product der Metamorphose feldspathiger Substanz ist. Dieser letztere Zusammenhang konnte besonders gut an dem Saussurit mehrerer Localitäten in Tirol beobachtet werden, wo er in dem Gabbro und Diorit ähnlichen Gesteinen den Feldspath ersetzt und sich allmählich aus diesem entwickelt. Frischer Feldspath aus einem dioritischen Schiefer vom Kolbergraben bei Brixlegg ergab die Zusammensetzung unter Nr. 1b. und ist nach der Berechnung unter 1a. und 1c. ein Albit der Formel $Ab_{24}An$, ein Analysenresultat, welches mit dem optischen Befund nach Schuster's (3) Methode und dem spec. Gewicht sehr gut übereinstimmt. Analysen Nr. 2. bis 4. beziehen sich nun auf Saussuritvorkommen und zwar 2. aus dioritischem Schiefer von Wildschönau, 3. aus einem dem Gabbro verwandten Gesteine von Wildschönau, 4. Saussurit, lagenweise dem eben genannten Gesteine eingelagert. Unter b ist die Analyse selbst gegeben, unter c eine Berechnung derselben unter der Voraussetzung der sub a formulirten Mengungsverhältnisse :

	Orthoklas	Albit	Anorthit	Epidot	Zoisit in Proc.
1a.	2,00	94,08	3,92	—	—
2a.	3	88	3,7	1,8	3,5
3a.	8	41	1,7	7,6	41,7
4a.	9	38	1,6	1,4	50.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1b.	67,49	20,35	—	—	0,72	11,27	0,29	—	100,12	2,630
1c.	67,54	20,21	—	—	0,79	11,12	0,34	—	100	—
2b.	65,23	21,22	0,80	0,61	1,80	10,24	0,51	—	100,41	2,659
2c.	65,90	20,32	0,80	—	1,97	10,40	0,51	0,10	100	—

(1) Vgl. diesen JB. S. 1836. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 234. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 1469.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
3b.	50,49	25,27	3,36	2,70	11,07	4,93	1,30	2,11	101,23	2,988
3c.	53,05	24,24	3,37	—	12,17	4,86	1,35	0,96	100	—
4b.	48,30	29,98	0,65	1,31	12,36	4,49	1,57	2,33	101,09	3,011
4c.	52,82	26,62	0,62	—	12,92	4,49	1,52	1,01	100	—

Es wird nun ferner gezeigt, dafs man auch bei Saussuriten, deren Muttermaterial man nicht kennt, rechnerisch die Zusammensetzung des Gemenges finden kann, indem man aus dem Eisenoxydgehalt auf die Menge des vorhandenen Epidots, aus den Alkalien auf Menge und Zusammensetzung des Feldspaths schliefst, während der Rest auf den Zoisit kommt. — Ferner wird im Laufe der Untersuchung darauf aufmerksam gemacht, dafs die Zwillingsstreifung der Plagioklase nicht immer unter dem Mikroskope nachweisbar ist, dafs also das Fehlen nicht unbedingt auf Orthoklas deutbar ist. Als bester Unterschied für Zoisit und Epidot wird der Pleochroismus bezeichnet, den das letztere Mineral sehr lebhaft zeigt, während das erstere ihn fast ganz entbehrt. — Nach F. Heddle (1) ist ein dem *Saussurit* ähnliches Mineral, welches im Gemenge mit Diallag bei Lendalfoot, Schottland, vorkommt, zusammengesetzt aus :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
39,92	27,51	1,92	17,13	1,66	1,40	4,63	6,12	100,29	3,008.

Die Analyse eines in dieses Mineral übergehenden Feldspaths wurde schon früher (2) von uns reproducirt. — A. Cossa (3) publicirt die von E. Mattirolo ausgeführte Analyse eines dem *Saussurit* ähnlichen Feldspaths aus dem Amphibolit vom Murettopafs, Veltlin :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
55,53	28,38	11,72	Spur	4,13	0,24	100 [1])	2,73.

[1]) Welcher der Bestandtheile aus dem Verluste bestimmt wurde, ist nicht angegeben. F. N.

S. Bogdanow (4) theilt folgende Analysen mit :

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 193. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1265; Analyse Nr. 55. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 629. — (4) Ber. 1883, 395 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 40, 72.

1. bis 3. Tertiäre *Thone* von Zwenigorodsk, Gouvernement Perm, 1. weifs, 2. bunt, 3. blau. — 4. *Löss*, ebendaher.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2
1.	46,17	37,95	0,46	—	0,39	Spur	—	—	—
2.	60,73	16,02	7,24	—	1,25	0,63	0,30		Spur
3.	49,96	7,33	3,39	0,47	16,74	1,03	1,24	0,94	12,80
4.	76,98	6,96	2,18	—	4,82	1,23	0,66	0,80	3,62

	SO_3	P_2O_5	Cl	NH_3	X [1]	H_2O [2]	H_2O [3]	Summe
1.	—	—	—	Spur	Spur	0,84	14,10	99,91
2.	—	Spur	Spur	Spur	0,26	6,19	7,44	100,06
3.	0,92	0,11	0,15	Spur	Spur	1,91	2,76	99,75
4.	—	0,11	Spur	Spur	Spur	1,09	1,43	99,88.

[1]) Organische Stoffe. — [2]) Hygroskopisch. — [3]) Hydratwasser.

Aus diesen Daten berechnet der Analytiker folgende mineralische Zusammensetzung :

	1.	2.	3.	4.
Kohlens. Calciummagnesium	—	Spur	29,56	8,08
Brauneisenstein	0,54	8,67	4,04	1,53
Kaolin	96,87	48,89	17,28	5,44
Sonstige Silicate	0,83	10,28	13,71	84,42
Quarzsand	1,45	31,82	32,71	
Nichtsilicate	—	0,28	2,52	0,25
Summe	99,69	99,94	99,82	99,72.

Nach L. Mayer's und O. Wagner's (1) Analysen sind die als Bauxit eingesandten Proben Gemenge von *Thon* und Eisenoxyden :

1. Weifs, 2. und 3. weingelb, 4. roth, sämmtlich von Feistritz in der Wocheïn.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O [1]	H_2O [2]	P_2O_5
1.	44,76	29,80	3,67	—	2,75	0,84	13,86	2,33	1,47
2.	10,43	43,22	14,39	—	1,61	—	27,85	1,03	1,13
3.	12,32	38,38	18,29	—	1,66	—	27,61	0,84	0,79
4.	12,41	33,86	25,69	2,42	Spur	—	23,12	1,34	0,53.

[1]) Gebunden. — [2]) Hygroskopisch.

F. Heddle (2) bezeichnet als *Röthel* einen offenbar mit Quarz stark verunreinigten eisenschüssigen Thon aus dem Newton Steinbruche bei Elgin, Schottland :

(1) Dingl. pol. J. **248**, 213. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 199.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
55,75	17,25	8,26	1,66	0,28	0,57	2,48	5,59	1,40	6,55.

Summe = 99,79.

F. Heddle (1) analysirte ferner *Halloysit* aus dem Hospital Steinbruch bei Elgin, Schottland (Nr. 1), A. Liversidge (2) solchen aus Neusüdwales (Nr. 2), sowie einen dem *Cimolit* verwandten Körper vom Richmond Flusse, Neusüdwales (Nr. 3):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Summe	Sp. G.
1.	39,30	38,57	1,43	0,25	0,75	0,83	19,34	—	100,47 [1]	—
2.	45,29	38,55	—	—	[illegible]	—	15,89 [2]	—	99,73	—
3.	51,46 [4]	37,72	0,46	—	[illegible]	1,25	7,62 [3]	1,54	100,39	1,168.

[1]) Aufserdem 4,63 Proc. hygrosk[illegible] Wasser. — [2]) Hiervon 3,05 Proc. hygroskopisch. — [3]) Hiervon 3,28 Proc. hygros[illegible] — [4]) Hiervon 0,11 Proc. löslich.

In Nr. 3 Spuren v[illegible]

Derselbe (3) beschrieb [illegible]rdem grünen *Agalmatolith*, welcher mit dem oben (4) erw[illegible] Orthoklas im Gneis von Loch Erribol, Schottland, vorko[illegible] den Feldspath theilweise umhüllend:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	[illegible]	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
48,72	31,56	2,43	1,81	[illegible]	0,31	5,75	100,07	2,77.

G. Starkl (5) nennt *Pyknophyllit* eine Laspeyres' Hygrophilit (6) verwandte grünliche Substanz, welche sich auf Klüften eines quarzhaltigen sericitähnlichen Schiefers, den Starkl *Leucophyllit* nennt, bei Aspang und Frohsdorf in Oesterreich unter der Enns vorfindet und als sogenannte Weifserde, Kreide oder Talk geschlemmt in den Handel kommt. Das Mineral bildet Schmitzen und sphäroidische, oft Quarz umhüllende Massen, bisweilen von Eisenkies durchsetzt. Die dünnen, doppelbrechenden, nicht elastischen Blättchen sind im Gegensatze zu Hygrophilit nur wenig hygroskopisch und verlieren bei 200° 0,162 Proc. Wasser, den Rest erst beim Glühen.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 192. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 91. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 189. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1898. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. 33, 644. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1177.

— Die Schiefer bestehen nach Starkl außer aus Quarz nur aus einem einheitlichen Material, Seinem *Leucophyllit.*

1. und 2. *Pyknophyllit*; 1. Kohlgraben bei Aspang, 2. Kleinpischingbachthal bei Aspang. — 3. bis 5. Zermulmte Massen, *Weißerde*; 3. Kleinpischingbachthal, 4. Ofenbach bei Frohsdorf, 5. Thal bei Kirchschlag. — 6. und 7. Geschlemmte *Weißerde*; 6. Kohlgraben, 7. Thal. — 8. und 9. *Leucophyllit*; 8. Annakapelle bei Ofenbach, 9. Ofenbach.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	48,889	29,370	2,384	0,512	1,246	2,675	6,517	3,340	4,629
2.	50,094	26,475	3,669	—	0,449	3,931	10,771 [1]		4,611
3.	54,989	21,780	4,825	—	0,835	3,478	5,118	5,586	5,062
4.	52,812	23,207	3,507	—	0,452	8,899	2,645	1,844	6,942
5.	47,393	23,331	3,950	—	1,626	8,313	5,118	3,586	7,467
6.	46,750	31,069		—	1,053	n. bst.	n. bst.	n. bst.	4,444
7.	58,546	22,746		—	1,617	n. bst.	n. bst.	n. bst.	5,612
8.	57,106	19,797	2,994	—	0,494	8,856	3,386	1,420	6,297
9.	52,812	23,207	3,507	—	0,452	8,899	4,181 [1]		6,942.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — Spuren von Mn in Nr. 2, 4, 5, 8 und 9. Summen : 1. = 99,562; 2. = 100; 3. = 99,673; 4. = 100,308; 5. = 100,784; 8. = 100,350; 9. = 100.

Nach F. A. Genth (1) kommt *Pyrophyllit* in dem Anthracit und den denselben begleitenden Schiefern auf der Cross Creek Kohlengrube bei Drifton, Luzerne County, Pennsylvania, vor. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
65,77	29,36	0,12	4,85	100,10	2,812.

E. Cohen (2) bestimmte die Substanz, welche die Pseudomorphosen nach Feldspath in dem Porphyr vom Raubschlößchen an der Bergstraße zusammensetzt und früher theils Speckstein, theils Kaolin genannt worden war, als *Pinitoid* nach den Resultaten der unten gegebenen Analyse. Der Typus der Formen ist theils ein prismatischer, theils ein tafelförmiger und neben den einfachen Formen kommen Zwillinge nach dem Karlsbader und nach dem Manebacher Gesetz vor.

1. Analyse. — 2. Dieselbe nach Abzug des in Schwefelsäure und Kali unlöslichen Rückstands.

(1) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc.; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 88. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 405.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	X [1]	Summe
44,53	31,50	2,56	0,36	3,62	0,07	4,98	12,44	100,06
50,83	35,95	2,92	0,41	4,13	0,08	5,68	—	100.

[1] Unlöslicher Rückstand.

A. Liversidge (1) analysirte *Chloropal*, welcher sich in Adern von grüner Farbe im Basalt von Two mile Flat bei Mudgee, Neusüdwales, vorfindet :

SiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O [1]	H_2O [2]	Summe
49,66	29,11	Spur	2,61	0,51	0,60	0,17	12,31	5,22	100,19.

[1] Hygroskopisch. — [2] Gebunden.

Spec. [...] = 1,94.

G. vom Rath (2) be[...]e an einem neuen Funde von A. Scacchi's *Cuspidin* [...]s den Tuffeinschlüssen des Vesuvs das Krystallsyste[...] monoklin mit den Achsenelementen :

$$a : b : c = 0{,}72[...] 1{,}9342 ; ac = 89^{\circ}22'.$$

E. Fischer fand 59,8 Pr[...]), davon 42,2 Proc. in Essigsäure löslich. Der Rest, [...]orcalcium angenommen, würde 11,9 Proc. Fluor beanspru[...]loch ergab eine directe Bestimmung nur 9 bis 10 Proc. [...]er fand Derselbe 1,18 Proc. Fe_2O_3 und 1,2 Proc. CO_2. — Ein mit dem Cuspidin zugleich vorkommendes und diesem sehr ähnliches Mineral wird von vom Rath als rhombisch mit den Achsenelementen

$$a : b : c = 0{,}560 : 1 : 0{,}417$$

bestimmt.

Ueber *Uransilicate*, welche die Verwitterungsrinde von Uranpecherz bilden, wurde oben (4) referirt.

F. Heddle (5) analysirte zwei *Sphen*varitäten von Shinness, Schottland.

1. Grofser, blafsgelber Krystall. — 2. Kleine dunkelbraune Krystalle.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Summe
1.	34,67	35,46	2,90	Spur	0,50	26,85	Spur	100,38
2.	36,79	35,39	2,21	0,28	0,30	25,40	—	100,37.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 86. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 38. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1308. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1843. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 611.

P. W. v. Jeremejew (1) nahm an *Titanit*krystallen, welche sich auf Spalten von Albit in Praskowje-Jewgeniewskaja, einer Mineralgrube des Schischimer Berges, Ural, vorfinden, einige Controlmessungen vor.

J. Lorenzen (2) bezieht die Resultate der unten gegebenen Analysen des *Eudialyt* aus dem Sodalithsyenit (3) vom Julianehaabdistrict, Südgrönland, auf die von der gewöhnlich angenommenen etwas abweichenden Formel : $8\,Na_2\overset{II}{R}(SiZr)_3O_8 . NaCl$.

SiO_2	ZrO_2	FeO	MnO	CeO[1])	CaO	MgO	Na_2O	Cl	H_2O
48,63	14,49	5,54	0,42	2,27	10,57	0,15	15,90	1,04	1,91.

[1]) Und LaO, sowie DiO.

Aufserdem Spuren von K_2O.
Summe = 100,92.
Spec. Gewicht = 2,85.

Titanate, Tantalate, Niobate.

Nach C. N. Kulibin (4) zeigte ein russischer *Perowskit* die Combination $\infty O . \infty O \infty . \infty O ^4/_3$. — A. Brun (5) analysirte *Perowskit*, in $\infty O \infty$ krystallisirt, aus Chloritschiefer vom Rympfischwäng am Adlerpafs bei Zermatt. Der Krystall war doppeltbrechend und enthielt mikroskopische Einschlüsse von Rutil :

TiO_2	FeO	CaO	Summe	Spec. Gew.
59,39	0,91	39,80	100,10	3,974 bei 20°.

A. Corsi (6) beschreibt von mehreren Localitäten der Insel Elba *Mikrolith* aus Drusenräumen der Ganggranite. Das Mineral ist vorherrschend in O und ∞O krystallisirt, unter-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 207. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 609. — (3) Vgl. unter Sodalithsyenit (Geologie). — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 393. — (5) Zeitschr. Kryst. 7, 389. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 624.

geordnet, 3O3, selten auch ∞O∞. Nach der qualitativen Analyse ist der Mikrolith meist Calciumtantalat mit etwas Niobat und neben Calcium noch Magnesium, Eisen und Alkalien. Wie Er selbst das Mineral zuerst als Pyrrhit bestimmt hatte, so ist Corsi geneigt, auch den Rose'schen Pyrrhit vom Ural und das von G. vom Rath (1) von San Piero als Pyrrhit beschriebene Mineral dem Mikrolith zuzuzählen und nur das Vorkommen von den Azoren der genannten Species zuzuweisen, namentlich, weil das letztere an wesentlich andere Verhältnisse der Association geknüpft i[illegible]

[illegible]de.

Boussingault (2) p[illegible]rte eine größere Arbeit über fossile *Kohlen*, *Harze* und [illegible]*minöse Stoffe*. Wegen Raummangels müssen wir von [illegible] Reproduction der zahlreichen Analysen absehen. — H. Fischer und D. Rüst (3) veröffentlichten umfassende Studien über das mikroskopische und optische Verhalten der fossilen *Kohlenwasserstoffe*, *Kohlen* und *Harze*. Für alle *Harze*, mit einziger Ausnahme des vermuthlich triklin krystallisirenden Bombiccit, wird die amorphe Natur nachgewiesen und in den Kohlen eine Mehrzahl, theils mineralischer, theils harziger Einschlüsse nachgewiesen, deren Vertheilung in der Kohlenmasse und deren Eigenstructur jene Figuren hervorbringt, welche Reinsch (4) zum Aufstellen besonderer Pflanzenformen, Seinen Protophyten, verführt haben. Die qualitative Analyse einer *Ruhrkohle* ergab einen so hohen Gehalt an *Arsen*, daſs die Verfasser gesundheitsschädlichen Einfluſs bei Gebrauch solcher arsenreicher Kohlen annehmen zu müssen glauben.

D. Rüst (5) untersuchte die äuſserlich der Braunkohle

(1) Vgl. JB. f. 1870, 1884. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 363. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 209. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1375. — (5) Ber. über die 16. Versammlung des Oberrhein. geol. Vereins 4.

ähnliche, aber der *Steinkohlen*formation, vielleicht sogar dem Devon angehörige Kohle von Levino bei Malowka, russisches Gouvernement Tula, mikroskopisch. — E. Johanson (1) fand in einer *Steinkohle* aus Perm, Rufsland :

C	H	O	N	S	SiO_2	MgO	Fe_2O_3[1])	X[2])	Summe
50,14	3,41	11,63	0,29	2,49	10,35	0,10	20,67	0,91	99,99.

[1]) Und Al_2O_3. — [2]) Alkalien.

Spuren von CaO und HSO.

Beigegeben sind der Arbeit statistische Notizen über den Consum von inländischer und importirter Kohle in Rufsland. — Boussingault (2) publicirte folgende *Kohlen*analysen :

1. *Kohle* von Canoas, östliche Anden, 2800 m hoch. — 2. *Faserkohle* aus der Provinz Antioquia, Neugranada. — 3. und 4. *Kohlen* vom Aussehen der Holzkohlen : 3. von Blanzy, Departement Saône et Loire; 4. Montrambert, Departement Loire. — 5. bis 7. *Anthracit* : 5. aus Chile; 6. aus den Smaragdgruben von Muso, Neugranada, sehr hart, politurfähig; spec. Gewicht = 1,689; 7. angeblich aus Brasilien, soll Körner in weicherem Anthracit bilden, selbst aber Zirkon ritzen (?).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	80,96	87,05	87,81	93,05	92,25	94,83	97,6
H	5,13	5,00	3,88	3,35	2,27	1,27	0,7
O	12,50	6,56	7,67	3,43	4,94	3,16	1,7
N	1,41	1,39	0,64	0,17	0,54	0,74	—

Ueber die die englischen *Kohlen* begleitenden und von diesen veränderten Gesteine siehe Geologie (Sandstein und Schieferthon).

C. E. von Mercklin (3) untersuchte die *Braunkohle* von Saissansee, Semipalatinskisches Gebiet, asiatisches Rufsland, zu botanischen Zwecken mikroskopisch. — G. Trottarelli (4) fand in einem *Lignite*, dem oben (5) erwähnten Kalksteine aus der Umgebung von Terni, Italien, eingelagert, 44,025 Proc. Wasser und 9,861 Proc. Asche, die des Näheren folgende Zusammensetzung besafs :

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Cl	SO_3	CO_2
33,000	16,931	26,931	4,904	0,921	1,320	0,229	14,853	0,739.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 81. — (2) Compt. rend. **96**, 1454. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 322. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 349. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1851.

Aufserdem werden 0,704 Proc. Na_2O und Verlust angegeben, da aber die Summirung nur 99,532 ergiebt, dürfte sich die betreffende Zahl auf Na_2O allein beziehen. — *F. N.*

C. von John (1) publicirte mehrere Wasser- und Aschenbestimmungen *bosnischer Kohlen.*

E. Reichardt (2) fand in der *Torfmoorerde* von Schmiedeberg 16,8 Proc. Trockensubstanz und 83,2 Proc. Wasser bei 110°, 3,90 Proc. intensiv rothgefärbter Asche, 1,68 Proc. Stickstoff, davon nur wenig als Ammoniak vorhanden, gegen 1 Proc. Essigsäure und Ameisens[illegible],8 Proc. in Alkohol lösliche Substanzen von wachsähn[illegible]eschaffenheit; 1 Proc. war in Benzin löslich, wohl Par[illegible]5 bis 1,10 Proc. in Schwefelkohlenstoff, meist S[illegible]wefe[illegible] Torf lieferte 1,07 Proc. Theer und im wäss[illegible] A[illegible]en sich 0,79 Proc. Schwefelsäure und 1[illegible]oc. K[illegible] Eisen nachweisen, also Gyps und Eisenvitriol, auf welch[illegible]orf früher verarbeitet worden war; freie Schwefelsäure [illegible]r in Spuren vorhanden. Die Aschenanalyse ergab:

A. in Wasser, B. in Salzsä[illegible]ch:

	SO_3	P_2O_5	SiO_2[1])	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Cl	X[2])	Summe
A.	3,33	0,03	—	0,24	0,40	1,12	1,79	0,25	—	—
B.	2,02	1,40	0,70	0,40	1,62	47,00	—	—	31,00	91,30.

[1]) Löslich. — [2]) Unlöslicher Rückstand (Thon und Sand).

H. Abich (3) schilderte die geologischen Verhältnisse der kaukasischen *Petroleum*vorkommnisse. — Ueber Wasser, welches zugleich mit *Petroleum* aufsteigt, vgl. diesen JB. unter Exhalationen. — J. S. Newberry (4) bespricht den Ursprung des *Bitumen*gehalts verschiedener alter Schichten Nordamerikas, speciell der Petroleum liefernden und führt ihn im Wesentlichen auf Algen zurück. Er vertheidigt diese Ansicht namentlich gegen E. Orton, welcher speciell nur die Aufhäufung von Sporangien (der Algen und Lycopodiaceen) als Bitumen liefernd deutete.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 99. — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 840. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 125. — (4) N. Y. Acad. Ann. **2**, 357.

Boussingault (1) publicirte die folgenden Analysen *bituminöser Stoffe* und *fossiler Harze* :

1. *Petroleum* aus einem artesischen Brunnen zu Ho-Tsing, chinesische Provinz Szu-Tschhuan : a. bei starker Abkühlung sich im festen Zustande abscheidender Theil; b. flüssiger Theil. — 2. *Asphalt* aus Aegypten. — 3. *Bitumen* in Stücken auf dem Todten Meere schwimmend. — 4. und 5. Dem Bernstein ähnliche *Harze* aus Goldwäschen Neugranada's : 4. Fragment eines 12 kg schweren Blockes von Giron bei Bucavamanga; 5. aus der Provinz Antioquia.

	1 a.	1 b.	2.	3.	4.	5.
C	82,85	86,82	85,29	77,84	82,7	71,89
H	13,09	13,06	8,24	8,93	10,8	6,51
O	4,06	Spur	6,22	11,54	6,5	21,57
N	Spur	0,02	0,25	1,70	Spur	0,03.

G. Starkl (2) fand *Copalin* in Schiefern, welche dem Wiener Sandstein bei Hütteldorf unweit Wien eingelagert sind. Das in kleinen Körnern und scharfkantigen Fragmenten bis zu 8 mm Durchmesser vorkommende Harz schmilzt bei 160 bis 165°, bräunt sich bei 360° und verbrennt ohne Rückstand; spec. Gewicht = 1,1. Durch absoluten Alkohol läfst sich eine organische Säure (Bernsteinsäure?) ausziehen.

G. J. Kunz (3) beschrieb ein fast 2 kg schweres, 50 cm zu 15 cm zu 2,5 cm grofses *Bernstein*stück vom spec. Gewicht = 1,061 aus einem zur Kreideformation gehörenden Mergel bei Harrisonville, Ploucester County, New Jersey.

B. Delachanal (4) untersuchte drei verschiedene Sorten *Asphalt* vom Todten Meere, von denen zwei fest und eine halbflüssig waren. Die festen Sorten sind dunkelbraun, glänzend, von muschligem Bruche, sie enthalten ungefähr 3 Proc. Schwefel, der nicht in Form von Metallsulfiden vorhanden sein kann, da der Aschengehalt nur 0,273 Proc. beträgt. Beim Erhitzen des Asphalts entwickelt sich anfangs massenhaft Schwefelwasserstoff, dann destillirt ein dunkel gefärbtes Oel über und es entweichen gleichzeitig gasförmige Kohlenwasserstoffe; das Oel liefert bei

(1) Compt. rend. **96**, 1452. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 635. — (3) Sill. Am. J. [3] **25**, 234; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 86. — (4) Compt. rend. **97**, 491.

der fractionirten Destillation nahezu farblose Oele, welche zwischen 110 und 360° übergehen und den Destillationsproducten des rohen Petroleums ähnlich sind.

Mangelhaft bekannte Mineralien.

A. Liversidge (1) publicirte die Analyse eines äufserlich dem Kupferglanz ähnlichen *Kupfererzes* von der Coombing Kupfergrube, Carcoar, Neusüdwales, wohl eines Gemenges, wie namentlich der wechselnde Gehalt an Kieselsäure anzeigt:

SiO_2	Cu_2S	FeS	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
43,42	45,20	4,93	3,48	2,35	99,38	3,12.

Wiederholte Bestimmungen der Kieselsäure ergaben: 36,82 Proc. (hiervon 14,69 in Soda löslich) und 34,80 Proc. (hiervon 19,99 löslich).

F. W. Clarke und N. W. Perry (2) nennen ein von E. A. Kebler analysirtes Mineral nach dem Fundorte Gunnison City, Colorado, *Gunnisonit*. Es ist roth, dicht und mit Kalkspath innig durchzogen, selbst vielleicht nur ein Gemenge von Flufsspath und einem Silicat.

1. Analyse; der Verlust ist Sauerstoff. — 2. Umgerechnet unter Annahme des Gebundenseins von Fl und CO_2 an Ca. — 3. Umgerechnet nach Abzug des $CaCO_3$ als Beimengung.

	SiO_2	CO_2	Al_2O_3[1])	Ca	CaO	Na_2O	$CaFl_2$	Fl	$CaCO_3$	Summe
1 (gef.).	6,02	5,61	5,21	45,91	—	0,74	—	31,96	—	95,45
2 (corr.).	6,02	—	5,21	—	10,02	0,74	65,60	—	12,75	100,43
3 (corr.).	6,87	—	5,95	—	11,44	0,85	74,89	—	—	100.

1) Mit etwas Fe_2O_3.

Spec. Gewicht = 2,85.

Nr. 3 entspricht annähernd der Formel $Ca_7Al_4Si_4O_{21}$. 32 $CaFl_2$, für welche vielleicht die einfachere $Ca_4Al_2Si_2O_{11}$. 16 $CaFl_2$ anzunehmen ist.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 202. — (2) Am. Chem. J. 4, 140; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 425.

Nach F. J. Wiik (1) ist der von Thoreld analysirte *Gongylit*, in scheinbar tessaralen Krystallen krystallisirend, ein Gemenge von Quarz, Glimmer und unbestimmbaren rhombischen Krystallnadeln.

W. Jolly und M. Cameron (2) analysirten F. Heddle's *Abriachanit* (3) von Invernesshire, Schottland, freilich mit von Heddle's Analyse stark abweichenden Resultaten :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	X [1]
55,02	3,37	19,03	3,83	2,53	12,95	1,74	0,33	1,45.

[1]) Glühverlust.

Summe = 100,25 ; spec. Gewicht = 2,01.

J. Lorenzen (4) benennt *Steenstrupin* ein in dem Sodalithsyenit (5) von Kangerdluarsuk, Grönland, derb und in Krystallen der Combination R . OR vorkommendes Mineral, giebt ihm aber in Ermangelung von Controlanalysen keine Formel :

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	ThO_2	MnO	Ce_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O
27,95	0,97	9,71	2,41	7,09	4,20	10,66	3,09	7,98	7,28.

Aufserdem 17,04 Proc. La_2O_3 und Di_2O_3.

Summe = 98,38; spec. Gewicht = 3,38.

F. Heddle (6) analysirte folgende schottische Mineralsubstanzen, unter denen wohl keine den Anspruch, eine gute Species zu sein, erheben kann :

1. *Plinthit* von Quiraing, Insel Skye. — 2. Sogenannter *Ferrit*, Umwandelungsproduct des Augits oder Olivins in einem zersetzten Dolerit von Gleniffar Braes; a. lufttrockenes Material, b. bei 100° erhitzt. — 3. *Craightonit*, Dendriten auf Granit im Steinbruche von Craighton, Hill of Rare, Aberdeenshire, bildend. — 4. *Ellonit*, blafsgelbes Pulver, Nester im Gneis von Ellon, Aberdeenshire, bildend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	29,55	19,03	28,01	3,25	0,84	2,23	—	—	—	17,39
2a.	13,03	13,16	53,47	4,51	0,15	0,75	6,62	—	—	8,39
b.	13,54	13,68	55,60	4,69	0,15	0,78	6,89	—	—	4,75

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 189. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 604. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1406. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 610. — (5) Vgl. diesen JB. unter Geologie (Sodalithsyenit). — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 199.

	[illegible]	$..._2O_3$	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
3.	Sp...	32,20	38,31	—	7,46	—	16,61	4,74	0,68	—
4.	63,00	3,05	1,67	1,46	0,69	1,29	15,62	0,63	0,79	11,70

Summen : 1. = 100,30; 2a. = 100,08; 2b. = 100,08; 3. = 100; 4. = 99,90.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

E. Döll (1) be[illegible] e Pseudomorphosen : *Strahlkies nach Zinkblende*; die K[illegible] der Combination $\infty O \infty . \pm \frac{0}{2}$ sind theils compact, theils [illegible] Höhlungen im Innern gänzlich in Strahlkies umgewandelt, [illegible] n sich unter dem Mikroskope mitunter die Pyramidenfläc[illegible] nnen lassen. Eingeschlossen sind die Pseudomorphosen [illegible] m specksteinähnlichen Nakrit von Schönfeld bei [illegible] Böhmen. — *Zinnober nach Fahlerz* in Quarz [illegible] h eingesprengt, von Slana, Ungarn; der durchaus comp[illegible] Zustand der Pseudomorphosen schliefst den Gedanken der Entstehung durch Auslaugung der übrigen Bestandtheile aus. — *Eisenkies nach Strahlkies* und *Magnetkies*; bis 3 cm grofse Strahlkiesformen sind, wie ihre Unterlage, Magnetkies, in Eisenkies umgewandelt, an welchem $\frac{\infty O 2}{2}$ erkennbar ist; das Stück stammt vermuthlich von Kapnik. — *Zinkblende nach Bleiglanz* und *Baryt* von Klüften des Quarzandesits von Nagyag. — *Quarz* und *Rotheisenstein nach Granat*; 2 bis 3 cm grofse Rhombendodekaëder, von Quarz überzogen, sind in ein Gemenge von Quarz und erdigem Rotheisenstein umgewandelt; das Stück stammt vermuthlich aus Kärnthen. — *Speckstein nach Quarz* und *Dolomit*; die Stücke sollen vor längerer Zeit zu Ocker, Harz, vorgekommen sein und lassen die Reihenfolge der Bildung erkennen : Dolomit ist das älteste

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 141.

Mineral, ihm folgt Quarz und nach der Umwandelung in Steatit eine zweite Quarzgeneration. — Unter den oben (1) besprochenen Umwandelungsproducten des *Korunds* befinden sich auch solche in vollkommen guten Pseudomorphosen. — P. W. von Jeremejew (2) beschreibt Pseudomorphosen, nach den Resultaten der unten gegebenen Analyse und der mikroskopischen Untersuchung aus *Aragonit*, mit etwas Quarz, Brauneisen und Glimmer gemengt bestehend, deren Formen Winkelwerthe ergaben, welche sich am besten auf *Cölestin* beziehen lassen. Sie stammen aus der Umgegend von Archangel, wo sie von den Fischern in ihren Netzen gelegentlich vom Meeresgrund heraufgezogen werden und unter dem Namen Heugabeln im Rufe grofser Heilkraft stehen :

1. Analyse von P. D. Nikolajew ausgeführt. — 2. Dieselbe nach Abzug des Unlöslichen (Quarz, Thon).

	CO_2	P_2O_5	Fe_2O_3[1])	CaO	MgO	X[2])	Summe	Spec. Gewicht
1.	42,00	0,90	0,79	48,78	2,10	5,32	99,89	2,58 bis 2,636
2.	44,36	0,95	0,83	51,52	2,22	—	99,88	—

[1]) Und Al_2O_3. — [2]) Unlöslich.

Derselbe beschreibt ferner angeblich von demselben Fundort *Sandstein*pseudomorphosen *nach Kalkspath*, welche 98,277 Proc. Kieselsäure neben 1,723 Proc. Eisenoxyd und Thonerde enthalten. — Endlich berichtet Er über *Martit* von der Wyssokogorskojgrube bei Nižnij-Tagil, Ural; das Magneteisen ist daselbst auf die oberen Teufen beschränkt, in gröfseren ist alles *Magneteisen* in *Rotheisenstein* umgewandelt. Es werden aufserdem die sämmtlichen russischen Fundorte des Martit zusammengestellt. — B. Silliman (3) schildert auf Grund der von Birkenbine gegebenen Notizen den *Martit* vom Cerro de Mercado bei Durango, Mexico. Der Berg ist 1,6 km lang, 0,5 km breit und 120 bis 180 m hoch (eine Abbildung ist beigegeben) und ist mit Erzmassen bedeckt, vermuthlich Lagern oder Gängen im Porphyr entstammend. Das Erz besteht aus 2 bis 25 mm

(1) Vgl. diesen JB. S. 1835. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 204. — (3) Sill. Am. J. [3] **24**, 375; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **9**, 80.

grofsen Octaedern mit derben Partien und ist nicht magnetisch. Eine mittlere Probe, von A. S. Mc Creath analysirt, ergab:

Fe_2O_3	Mn_2O_3	Fe_3O_4[1])	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2	TiO_2	X[2])
77,571	0,113	2,071	5,050	0,364	3,041	0,212	7,760	0,710	1,984

[1]) „Magnetisches Eisenoxyd". — [2]) Glühverlust.

Im Reste (1,124 Proc.) war Al_2O_3 nachweisbar.

Beweise für eine Bildung des Martit aus Eisenkies liefsen sich nicht erbringen. — O. A. Derby (1) widerspricht ebenfalls der Ansicht Gorceix' (2), nach welcher alle brasilianischen *Martite* Pseudomorphosen [illegible] *senkies* seien, und nimmt vielmehr für diejenigen, die [illegible] ch sind und auf beide Eisenoxyde reagiren (unter 308 [illegible] chten Exemplaren 116 Stück) Umwandelung aus *Magnet* [illegible]. — Ueber Pseudomorphosen von *Titaneisen nach Rut* [illegible] unter Rutil (3) referirt. — Nach C. Baerwald's (4) M [illegible] ist *Atacamit* die ursprüngliche Substanz der von G. Ro [illegible] len Turjinischen Gruben bei Bogoslowsk, Ural, gesar [illegible] Pseudomorphosen von *Kieselkupfer* nach einem bis [illegible] ekannten Mineral. — P. W. von Jeremejew (5) bes [illegible] seudomorphosen aus dem Ural. Bei denjenigen von *Weifsbleierz nach Bleivitriol*, welche zu der Bestimmung der Achsenverhältnisse des letztgenannten Minerals (6) benutzt wurden, ist die Umwandelung fast stets gänzlich vollzogen; selten nur liefs sich ein Rest des Sulfats nachweisen und nur einmal ein Bleivitriolkrystall mit einer nur dünnen Haut von Weifsbleierz. Als Fundort werden mehrere Gruben des Nercinsker Bergdistricts angegeben. Ferner werden von Berjosowsk Pseudomorphosen von *Weifsbleierz nach Bleiglanz* und solche von *Weifsbleierz* in den bekannten gestreiften Würfeln des *Eisenkieses*, einmal sogar als $\frac{\infty O 2}{2}$ besprochen. Für diese nimmt Jeremejew eine Umwandelung des Eisen-

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 373. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1485. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1840. — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 169. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 637. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1854.

kieses in Brauneisen, eine Reduction des Oxydes durch Bleidicarbonat und organische Substanz, sowie eine Ersetzung des Ferrosalzes durch Weifsbleierz an. — G. Freda (1) fand *Leucit*krystalle, welche mit Melilith, Magnesiumglimmer und Pleonast krystallinische Aggregate am Monte Somma bilden. Die im Inneren frischen Leucite sind mit einer weifsen opaken Rinde umgeben, einem Zersetzungsproducte der Leucitsubstanz.

1. Frischer Kern. — 2. Weifse Umrandung. — 3. Dieselbe nach Auszug des Calciumcarbonats.

	SiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	55,78	—	22,12	0,59	0,42 [1])	—	19,81	Spur	98,72
2.	38,40	4,27	20,18	Spur	26,83	3,96	5,60	Spur	99,24
3.	42,61	—	20,96	Spur	24,47	4,28	6,49	Spur	98,81.

[1]) Das uns allein zugängliche Referat giebt statt dieser Zahl die offenbar irrthümliche : 19,81; die oben gegebene wurde nach der Differenz interpolirt. — F. N.

Nach F. A. Genth (2) kommt bei Dublin, Harford County, Maryland, *Talk* pseudomorph *nach Magneteisen* vor. Da der blätterige Talkschiefer derselben Localität häufig dunkle Stellen mit auf Magneteisen beziehbare Contouren zeigt, ist Er geneigt, die Umwandelung eines ganzen Magneteisenlagers in Talk anzunehmen. — Ueber Pseudomorphosen von *Pinitoid nach Feldspath* wurde oben referirt (3).

F. Nies (4) spricht sich bei Gelegenheit der Untersuchung verkieselter Keuperhölzer gegen die Verallgemeinerung der O. Kuntze'schen Beobachtung (5) an den Bäumen in der Umgebung der amerikanischen Geisirquellen zur Erklärung des *Verkieselungsprocesses* in allen Fällen aus. Er weist darauf hin, dafs bei der Verbreitung verkieselter Stämme in gewissen Formationen über sehr grofse Flächenräume (wie im Rothliegenden und im Keuper) kaum an einen Procefs gedacht werden kann, welchem wie dem Geisirprocefs der locale Charakter anhaftet. Es fehlen zudem die übrigen Signale der

(1) Im Ausz. Gazz. chim. ital. **13**, 499. — (2) Separatabdruck aus Am. Philos. Soc. Proc. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1903 (Pinitoid). — (4) Württemb. Jahresh. **39**, 38, 98. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1454.

Geisirthätigkeit, namentlich die Kieseltuffbildung, in den betreffenden Formationen. Bei dieser Gelegenheit wird darauf aufmerksam gemacht, dafs der in den Lehrbüchern aufgeführte Fall der Verkieselung von Stämmen der Trajansbrücke seiner ersten Quelle nach sehr zweifelhaft ist und wahrscheinlich in das Reich der Fabel zu verweisen ist, wie auch die Angabe Breithaupt's von verkieselten Stämmen jungen Alters aus der Elster bei Gera auf Irrthum beruht.

Chemische Geologie.

Allgemeines: Untersuchungsmethoden, Metamorphismus, Gangtheorien u. s. w.

L. van Werveke (1) giebt Vorschriften zur Regenerirung der *Kaliumquecksilberjodidlösung* (2) und empfiehlt für die Trennung der *Gesteins*partikel die Anwendung eines Scheidetrichters. — E. Cohen (3) bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Lösung, in welcher das zu untersuchende Korn zur Suspension gebracht worden ist, einer besonders construirten *Wage* nach dem Princip der von Mohr angegebenen. — V. Goldschmidt (4) stellt zu dem gleichen Zwecke eine Suite von *Indicatoren* zusammen, Mineralfragmente von bekanntem spec. Gewicht, welche in die zu prüfende Flüssigkeit eingeführt werden und bei allmählicher Verdünnung in einem bestimmten Moment niedersinken. — C. Rohrbach (5) schlägt die Verwendung einer *Baryumquecksilberjodidlösung* vor, welche sich bei befriedigender Haltbarkeit bis zu dem spec. Gewicht = 3,588 herstellen läſst.

(1) Jahrb. Min. 1883, 2, 86; Ber. über die 16. Versammlung des Oberrhein. geol. Vereins 11. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1415; f. 1880, 1490; f. 1878, 1282. — (3) Jahrb. Min. 1883, 2, 87. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 68. — (5) Jahrb. Min. 1883, 2, 186.

J. Thoulet (1) unternahm behufs Bestimmung der *Elasticität der Gesteine* folgendes Experiment: Er liefs die elfenbeinerne, 3,55 g schwere Kugel eines 0,30 m langen Pendels, welches 45° hoch erhoben wurde, gegen senkrecht aufgestellte Platten des zu untersuchenden Materials aufschlagen. Die Gröfse des Rückschlags und die Zahl der Aufschläge, welche erfolgen, ehe das Pendel zur Ruhe kommt, geben ein relatives Mafs der Elasticität. Er giebt folgende Zahlen:

	Zahl [illegible]	Mittlere Zahl der Aufschläge	Maxim. u. Min. d. Rückschlagswinkels
Gufseifsen	[illegible]	40,8	38 bis 44°
Blei	[illegible]	7,2	6 „ 9°
Mergeliger Kalk	[illegible]	15,0	14 „ 16°
Nufsholz (Aufschlag des Pendel senkrecht zu den Fasern)	[illegible]	18,4	17 „ 20°
Probierstein	[illegible]	30,6	29 „ 33°
Schwarzer Muschelmarmor . .	[illegible]	46,7	45 „ 48°
Diorit	[illegible]	48,3	47 „ 52°
Baryt	[illegible]	43,1	41 „ 47°
Feldspathreicher Granit	[illegible]	52,3	49 „ 55°
Quarz (Stofs parallel der optischen Achse)	16	42,2	40 „ 44°
Quarz (Stofs senkrecht zur optischen Achse)	38	47,3	43 „ 58°.

A. Becker (2) stellte Experimente an, um die dunklen Umrandungen der *Hornblende* und *des Biotits* in massigen *Gesteinen* zu erklären. Es gelang, durch Schmelzung in Gesteinssplittern, welche Hornblende, Biotit und Augit in gröfseren Individuen enthielten, die zuerst genannten Mineralien in dunkle opake Massen zu verwandeln, während die Augite fast ganz intact blieben. Ebenso verwandelten sich Hornblende und Biotit, in ein gluthflüssiges Andesitmagma eingeführt, in opake Körper, während Augit erst unter viel höherer Temperatur eine Trübung und Abschmelzung an den Rändern erlitt.

(1) Compt. rend. **96**, 1373. — (2) Jahrb. Min. 1883, **2**, 1.

G. Schulze (1) kommt für die *Serpentine* von Erbendorf, bayerische Oberpfalz, zu dem Resultate, dafs dieselben Umwandlungsproducte eines Gemenges von Olivin und Aluminium enthaltendem Grammatit sind, welcher letzterer aber auch als Neubildung auftritt. Neben eigentlichen Serpentinen kommen auch dem Serpentine nur verwandte Gesteine vor, aus denen sich aber ächte Serpentine secundär herausbilden. An Analysen enthält die Arbeit :

1. *Serpentin* vom Kühstein. — 2. *Serpentin* vom Föhrenbühl, nach Gümbel, von Schulze citirt. — 3. *Serpentinartiges Gestein* vom Kellerrangen. — 4. Secundär aus Nr. 3. gebildeter *Serpentin*, in Lamellen auf den Klüften des genannten Gesteins.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	41,63	1,46	1,20	3,85	4,67	Spur	3,57	33,97	9,02	100,23[1])
2.	40,30	1,30	0,90	1,35[2])	8,50	—	Spur	34,21	13,00	99,56
3.	40,77	3,21	2,81	1,79	6,12	—	13,74	21,24	10,70	100,38
4.	41,05	—	—	2,39	5,77	0,53	—	35,55	13,43	98,72.

[1]) Einschliefslich 0,86 Proc. CO_2. — [2]) Fe_3O_4.

J. Lemberg (2) untersuchte mehrere *in Basalt eingeschlossene Sandsteine (Buchit)* und die Verwitterungsproducte derselben. Bestimmbar sind unter den Bestandtheilen aufser Glas Quarz, Rutil und Orthoklas. Der Vorgang bei der sogenannten *Verglasung* wird als eine noch vollkommen offene Frage bezeichnet, da die gewöhnliche Annahme, die Silicate hätten sich durch Zusammenschmelzen der Thonmasse der Sandsteine mit dem Basaltmagma gebildet, wegen des hohen Wassergehalts derselben unhaltbar ist; als wahrscheinlichste Hypothese wird angenommen, dafs die Sandsteine ihren Wassergehalt bei der Einhüllung zunächst verloren und derselbe erst später durch Sickerwasser wieder zugeführt wurde. Die Temperatur des Basaltes kann übrigens keine sehr hohe gewesen sein, wie der Umstand beweist, dafs die Orthoklaskörner nicht geschmolzen sind. Die Analysen beziehen sich auf :

1. bis 9. *Buchit* aus dem Basalt von Oberellenbach bei Rothenburg, Hessen; 1. und 2. dunkelgrau, äufserlich zu einem hellgrauen, zerreiblichen

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 433. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 563.

Sandstein verwittert (Nr. 3. und 4.); 5. gelblichgrau, oberflächlich zu einem weifsen Sandstein (Nr. 6.) verwittert; 7. unzersetzt, aus der unmittelbaren Berührung mit Basalt; 8. dunkelgrau, oberflächlich zu weifsem Sandstein (Nr. 9.) verwittert.

10. bis 23. *Buchit* aus dem Basalt der Stoppelskuppe bei Eisenach; 10. braun, oberflächlich in einen sandigen Thon zersetzt, von welchem Nr. 11. den in Schwefelsäure löslichen, Nr. 12. den unlöslichen Antheil (Orthoklas mit etwas Quarz) giebt; 13. gänzlich verwittert, Nr. 13. der in Schwefelsäure lösliche, Nr. 14. der unlösliche Antheil; 15. braun, oberflächlich zu dem sandigen Thon Nr. 16. zersetzt; 17. hellgrau, zu einem zerreiblichen Sandstein verwitternd, dessen in Schwefelsäure löslicher Antheil unter Nr. 18., dessen unlöslicher Antl [illegible] Nr. 19. analysirt ist; der letztere bestand aus Quarz und Orthokl [illegible] er durch die Jodquecksilberkaliumlösung getrennt und unter Nr. [illegible] ysirt wurde; 21. und 22. vollkommen zersetzt, Nr. 21. in Schw [illegible] löslich, Nr. 22. unlöslich, Nr. 23. isolirter Orthoklas.

24. bis 30. [illegible] es Boratschberges bei Bilin, Böhmen; 24. schwarz, nac [illegible] v. [illegible] und Schwefelsäure 0,5 Proc. Kohle enthaltend, welche vermuthlic [illegible] Glühhitze umgewandelte organische Substanz des Sandsteins darst [illegible] ttert zu hellgrauem Thon (Nr. 25.); 26. kohlenfrei, zu dem Thon [illegible] rwitternd, Nr. 28. und Nr. 29. die in Schwefelsäure löslichen Antheile [illegible] r. 26. und 27; 30. vollkommen zu lilafarbenem Thon zersetzt.

31. *Buchit* aus dem Basalt des Alpsteins bei Sontra, Hessen; schwarz.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	79,15	9,35	1,24	0,35	1,12	3,63	1,05	3,35	99,24
2.	78,84	9,48	1,37	0,44	1,58	3,21	0,96	4,27	100,15
3.	85,81	5,60	0,98	0,42	0,86	1,36	0,48	3,77	99,28
4.	78,93	8,51	1,73	0,52	2,11	1,76	0,54	5,89	99,99
5.	83,97	6,03	0,86	0,31	1,86	1,14	0,24	5,83	100,24
6.	82,20	5,39	0,86	0,25	2,15	0,41	0,16	6,61	98,03
7.	88,89	3,80	0,80	0,35	1,14	1,65	0,37	3,00	100
8.	80,26	7,79	0,90	0,35	1,59	2,73	0,60	5,11	99,33
9.	79,90	7,06	0,95	0,43	1,58	1,48	0,22	6,34	97,96
10.	78,84	7,87	1,15	0,43	3,29	3,42	0,46	3,85	99,31
11.	33,21	4,50	3,03	0,80	14,13	Spur	Spur	11,61	97,60[1]
12.	69,41	16,04	0,39	0,87	—	12,07	1,43	0,29	100
13.	24,41	6,48	1,57	0,83	7,14	Spur	Spur	10,88	98,25[2]
14.	65,05	18,52	0,20	0,11	—	14,74	1,18	0,20	100
15.	77,58	9,46	1,14	0,31	1,80	4,68	0,68	2,97	98,62
16.	63,75	10,43	1,87	1,36	8,18	5,01	0,74	6,74	98,08

[1]) Einschliefslich 30,32 Proc. in Schwefelsäure unlöslicher Rückstand. — [2]) Einschliefslich 46,94 Proc. Rückstand.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
7.	73,28	9,80	1,02	1,18	2,29	3,98	0,48	5,75	97,78
8.	14,79	1,75	1,13	0,29	6,61	—	—	5,58	98,01 [1])
9.	82,70	9,20	—	0,11	—	6,91	0,68	0,40	100
0.	66,24	17,90	—	0,20	—	13,61	1,65	0,40	100
1.	22,24	2,74	0,96	0,60	9,27	—	—	9,27	98,10 [2])
2.	80,71	10,20	0,37	—	—	7,85	0,62	0,25	100
3.	65,65	18,89		—	—	13,98	1,18	0,30	100
4.	69,36	17,36	5,04	0,59	1,16	1,98	0,75	3,62 [3])	99,86
5.	61,10	18,65	3,56	0,57	0,76	0,30		13,79 [3])	98,73
6.	72,40	15,91	4,96	0,42	1,06	2,36	0,53	2,66	100,30
7.	68,82	17,76	2,82	0,77	1,09	0,41	0,16	8,69	100,53
8.	86,86 [4])	5,86	2,47	0,29	0,42	0,66	0,46	2,66	99,68
9.	34,92	14,06	3,23	0,78	0,84	0,15	0,16	8,69	99,33 [5])
0.	63,27	20,06	3,51	0,70	1,18	0,28	0,15	0,31	98,46
1.	63,09	22,28	2,56	0,56	2,54	4,55	1,58	2,96	100,12.

[1]) Einschliefslich 67,86 Proc. Rückstand. — [2]) Einschliefslich 53,02 Proc. Rückstand. [3]) Einschliefslich 0,5 Proc. Kohlenstoff. — [4]) Lösliche Kieselsäure und in Schwefelsäure ilöslicher Rückstand. — [5]) Einschliefslich 36,50 Proc. unlöslicher Rückstand.

m Zusamenhang mit einer Untersuchung der natürlichen Gläser nd ihr Verhalten gegen Alkalicarbonate, über welche später u referiren sein wird (1), und im Hinblick auf den Gehalt der uchite an Glassubstanz wurden einige Buchite längere Zeit er Einwirkung von Natriumcarbonat ausgesetzt, weil sich ieses Salz bei der Verwitterung der Basalte bildet. Die Proben aben folgende Analysenresultate :

1. Buchit Nr. 1; sieben Monate lang mit 10- bis 15 procentiger Salzsung bei 100° erhitzt. — 2. Buchit Nr. 26; sieben Monate lang. — 3. Buchit r. 31; 3,5 Monate lang.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
.	67,37	12,48	1,31	0,40	1,42	1,50	5,53	9,53	99,54
	48,75	29,55		0,60	1,53	—	9,36	10,21	100
	54,58	23,26		0,74	2,17	2,73	5,11	11,41	100.

. Hussak (2) fand als mikroskopische Bestandtheile eines tark *verglasten Sandsteins* von Ottendorf, einer Localität, elche schon Scharizer (3) geschildert hat, aufser farblosem

(1) Vgl. diesen JB. Seite 1933. — (2) Min. Petr. Mitth. 5, 530. — 3) Vgl. JB. f. 1882, 1612.

Glas Spinell, Augit in Nadeln und sehr sparsam Erzpartikel. — Ueber sonstige Metamorphosen von Einschlüssen in vulkanischen Gesteinen siehe diesen JB. unter Basalt.

A. Wichmann's (1) Untersuchungen mehrerer *Fulgurite* führten zu wesentlich von denen Gümbel's (2) abweichenden Resultaten. Als Bestandtheile werden Glas, mit Dampfporen gefüllt, Quarzkörnchen (nur untergeordnet) und einmal (Fulgurit von der Soester Heide) Plagioklas angegeben. Das Glas ist kein reines Quarzglas, wie Gümbel fand, denn die Analyse ergab für den Fulguriten von der Senner Heide 96,44 Proc., von Elspeet 94,26 Proc. und von Starczynow 91,23 Proc. Kieselsäureanhydrid; an Kalilauge gingen von dem Fulguriten von Elspeet 85,74 Proc. über; unlöslich waren 14,26 Proc.; in der Lösung waren 93,50 Proc., im Unlöslichen 96,26 Proc. Kieselsäureanhydrid enthalten, ein Beweis, dafs sich auf diesem Wege Glas und Quarz nicht vollkommen trennen läfst. Versuche, den Fulguriten von Elspeet durch Schmelzen des betreffenden Sandes, in welchem er sich gebildet hatte, nachzuahmen, gelangen nur unvollständig. Am Schlusse der Arbeit werden noch die Fulgurite im Andesite des kleinen Ararat besprochen und ihre mikroskopische Beschaffenheit beschrieben. — Ueber die Einwirkung der Kohlen auf benachbarte Gesteine siehe unter Sandstein und Schieferthon.

J. Le Conte (3) beschreibt eine weitere (4) in Bildung begriffene *Zinnoberlagerstätte* bei den Steamboat Springs, Washoe County, Nevada. Zinnober und Eisenoxyde sind in Kieselsinter eingeschlossen, welcher sich theils schichtartig ausbreitet, theils an den Austrittsstellen der Quellen 5 bis 6 m hohe Hügel aufthürmt, deren innerer Kanal mit gangartigen Neubildungen von Kieselsinter und Zinnober ausgekleidet ist. Andere Beobachter geben noch weitere Schwefelmetalle, ja selbst Gold an. In dem den Kieselsinter unterteufenden Gestein, Rhyolith, an mehreren Stellen von Basalt durchbrochen, konnten keine Neu-

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 849. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1586. — (3) Sill. Am. J. [3] **25**, 424. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1598.

ildungen nachgewiesen werden, während andere, im Abbau egriffene Zinnoberlagerstätten der Umgebung gröfsere Analogie nit dem früher beschriebenen Sulphur Bank zeigen, wobei reilich ein eingehenderes Studium durch die vorläufig noch ehr mangelhaften Aufschlüsse erschwert wird. — Schröder (1) ührt die *Bildung der Zinnerzgänge* im Turmalingranit von ibenstock, sächsisches Erzgebirge, auf Lateralsecretion in andberger's (2) Sinne zurück und findet speciell die Quelle es Zinns in einem Gehalte des Glimmers des Granits an dem raglichen Element. Um zu beweisen, dafs es sich dabei nicht m mechanisch beigemengte Zinnsteinmikrolithe handelt, sondern m chemisch gebundenes Zinn, wurden die Glimmerblättchen urch Salpetersäure geätzt; sie wurden dadurch gebleicht, ohne afs in der weifsen Masse mikroskopisch eingewachsener Zinntein nachweisbar gewesen wäre; es war vielmehr das Zinn in ösung gegangen, während Controlversuche zeigten, dafs Zinntein von gleich starker Säure nicht angegriffen wurde. Die nalyse des *Glimmers* ergab :

SiO_2	TiO_2	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O
9,042	0,569	0,223	23,561	6,096	12,422	0,966	0,781	8,514.

Aufserdem : 3,386 Proc. Li_2O; 0,713 Proc. Na_2O; 3,245 Proc. H_2O und puren von Fl. Summe = 99,518 (3).

F. Sandberger (4) fügte einer Besprechung dieser Analyse noch diejenige des *Glimmers* aus dem sogenannten Riesengranit von Geyer, ausgeführt von H. Niemeyer, bei und führte auch für diese Localität den Beweis der Entstehung der Zinnerze aus dem Zinngehalt des Glimmers durch :

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O
37,83	0,30	24,35	7,59	11,78	0,27	0,44	0,20	10,03	2,24.

Aufserdem : Li_2O = 1,73; H_2O = 1,23; Fl = 4,28; Spuren von SnO_2, As, Bi, Cu, U, Co.

Summe = 102,27.

Spec. Gew. = 2,88.

(1) Sitzungsber. Leipziger naturf. Ges. 1883, 70. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 1597; f. 1880, 1492; f. 1878, 1281; f. 1877, 1355. — (3) Sandberger hatte n demselben Glimmer aufserdem Kupfer, Wismuth und Uran gefunden. — Min. 1883, 2, 92.

W. C. Brögger (1) verzeichnet 28 *Mineralien* als auf den *Pegmatitgängen von Moss*, Norwegen, vorkommend.

Untersuchungen einzelner Gesteine.

A. Böhm (2) beschrieb die Gesteine (*Albitgneis, Glimmerschiefer, Quarzitschiefer, Chloritgneis, Chloritschiefer, Dioritschiefer* und *Hornblendeepidotschiefer)* vom Wechsel, einem in Steiermark gelegenen Ausläufer der Centralalpen. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

E. Cohen (3) bespricht einige *Gesteine aus den Vogesen.* Von einem *Augitgranit* und einem *Augitgneis* sind der Arbeit von L. van Werveke ausgeführte Analysen beigegeben. Das erstere Gestein besteht makroskopisch aus Orthoklas, Plagioklas und zu Uralit und Chlorit umgewandeltem Augit; daneben liefsen sich unter dem Mikroskope noch Quarz, Apatit und Magneteisen nachweisen. Aus der Analyse (Nr. 1) berechnet Cohen die mineralogische Zusammensetzung zu :

Kaliumfeldspath	27,59	Proc.
Natriumfeldspath	34,44	"
Calciumfeldspath	7,96	"
Chlorit	6,55	"
Titaneisen . . .	1,12	"
Magneteisen . .	2,99	"
Uralit	5,45	"
Quarz	12,11	"

Das Gestein stammt von Oberbruck. Der *Augitgneis* aus dem Thale von La Hingrie besteht aus Feldspath, lichtgrünem Augit und sehr wechselnden Mengen Quarz; die Analyse (Nr. 2) bezieht sich auf eine quarzarme Varietät :

(1) Jahrb. Min. 1883, **1**, 80. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 197. — (3) Jahrb. Min. 1883, **1**, 199.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
62,09	0,56	16,43	2,34	2,03	2,32	3,08	4,66	4,07	0,85
56,44	0,62	14,37	1,02	4,68	13,15	3,70	1,23	4,30	0,47.

Summen : 1. = 98,43; 2. = 99,98.

Die Analyse des feldspathigen Gemengtheils eines *Hornendeschiefers* wurde oben (1) reproducirt.

A. v. Groddeck (2) untersuchte weitere (3) Gesteine von itterberg in den Salzburger Alpen, die sogenannten *grünen hiefer* der Bergleute und fand für sie nach den von Broockann ausgeführten Analysen (A) die unter B gegebene Zummensetzung. Wahrscheinlich gehören die Gesteine dem lur an :

A.

1. und 2. Quarzärmere Varietäten, 1. vom Buchmaisgraben, 2. von der idingalp. — 3. und 4. Quarzreichere Varietäten, 3. vom Windrauchegg, vom Unterbaugraben.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
58,20	1,00	22,07	0,76	2,85	0,50	6,26	2,70	0,75	4,40
58,20	0,60	23,30	0,50	3,22	0,30	6,48	2,45	0,25	4,70
66,80	0,80	18,39	0,72	2,19	0,30	4,46	2,41	0,15	3,48
70,00	1,45	15,32	0,29	3,00	0,50	4,40	0,86	0,20	3,60.

Aufserdem an P_2O_5 in 1. = 0,14; in 2., 3. und 4. je 0,10 Proc.

Summen : 1. = 99,63; 2. = 100,10; 3. = 99,80; 4. = 99,72.

B.

	1.	2.	3.	4.
Sericit	51,17	42,74	41,25	19,19
Chlorit	20,23	21,59	13,95	16,72
Quarz	28,34	31,83	43,48	56,04
Rutil	1,00	0,60	0,80	1,45
Rest	— 1,11	3,34	0,32	6,32
Summen	99,63	100,10	99,80	99,72.

Bei der Berechnung wurde der Sericit etwas magnesium- und eisenhaltig genommen, wodurch sich der nicht unterbringbare Rest bedeutend vergerte.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1897. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. **33**, 397. (3) Vgl. JB. f. 1882, 1600.

H. v. Foullon (1) analysirte Schiefer, welche nach D. Stur's (2) Untersuchungen der unteren Steinkohlenformation angehörige Pflanzenreste führen und aus der Gegend von Kaisersberg bei St. Michael ob Leoben stammen. Nach dem charakteristischen Gemengtheil werden sie als *Chloritoidschiefer* bezeichnet :

1. *Chloritoidschiefer* aus dem gleichen Schichtencomplexe, aber nicht direct pflanzenführend. — 2. Möglichst reiner *Chloritoid* aus dem Gestein. — 3. und 4. *Graphitische Glimmerchloritoidschiefer*, pflanzenführend, Nr. 3 aus dem Innern, Nr. 4 von der Oberfläche einer Schieferplatte. — 5. *Glimmerähnliches Mineral* aus dem Gestein, möglichst gut isolirt.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	X[1]
1.	78,84	8,26	6,48	Spur	2,69	0,29	—	—	2,88	0,22
2.	28,48	36,86	21,88	0,97	2,80	0,59	—	—	8,09	0,69
3.	58,10	24,50	5,03	Spur	1,02	0,84	0,93	1,01	4,86	3,92
4.	42,76	27,36	7,13	Spur	2,38	0,49	2,03	2,62	16,65	
5.	24,43	24,43	26,07	Spur	12,98	0,74	—	—	11,75.	

[1]) Orgauische Substanz.

Summen : 1. = 100,05 (einschliefslich 0,39 S); 2. = 100,36; 3. = 100,21; 4. = 101,42; 5. = 100,40.

Nach diesen Analysen und nach den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung werden die Bestandtheile des zuerst genannten Gesteins zu Quarz, Chloritoid, einem asbestartigen Mineral, sowie (accessorisch) Zirkon, Rutil und organischer Substanz, des zweiten zu Quarz, Chloritoid, dem asbestartigen Mineral, einem Glimmer und vielleicht einer amorphen Substanz bestimmt.

A. Pichler (3) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Phyllite* in den tiroler Alpen. Die Arbeit enthält keine Analysen.

R. Koller (4) schilderte den *Granit* von Rastenberg, Oesterreich unter der Enns. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

A. Stelzner (5) beschreibt ein *Glaukophanepidotgestein*, aufser den genannten Mineralien noch Titanit als wesentlichen,

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 207. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 189. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 293. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 215. — (5) Jahrb. Min. 1883, **1**, 208.

lagneteisen, Rutil und Quarz als accessorische Bestandtheile
›wie ein grünes und ein glimmerartiges Mineral als Zersetzungs-
roducte enthaltend. Das Gestein kommt als erratischer Block
ei Sonvillier im Berner Jura vor und stammt vermuthlich aus
en Walliser Alpen, wo es aber anstehend nicht bekannt ist.

A. B. Griffiths (1) analysirte einen *Syenit* aus der
Umgegend von Dresden :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	Summe
),020	16,663	7,207	2,509	3,585	2,410	6,504	1,100	Spur	99,998.

J. Lorenzen (2) lieferte Analysen der wesentlichen und
ccessorischen Bestandtheile des *Sodalithsyenits* aus dem Juliane-
aabdistrict, Südgrönland. Dieselben wurden gehörigen Ortes
ı der Mineralogie besprochen (3).

O. Jung (4) untersuchte den *Granitporphyr*, welcher bei
er Kirche Wang bei Brückenberg, Schlesien, den Granitit des
iesengebirges gangförmig durchsetzt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
;,57	15,59	0,37	4,25	1,88	1,85	3,69	5,27	0,62	100,09.

Spuren von CO_2, TiO_2, P_2O_5 und CuO.
Spec. Gew. = 2,737.

.us dieser Analyse wird die folgende mineralische Zusammen-
›tzung berechnet : 19,50 Proc. Quarz, 25,65 Proc. Orthoklas,
9,52 Proc. Plagioklas (aus 31,25 Proc. Albit und 8,27 Proc.
.northit bestehend) und 14,94 Proc. Glimmer. Die Zahl für
'rthoklas ist deshalb wohl zu niedrig, weil aus dem zur Analyse
räparirten Materiale die gröſseren Orthoklasindividuen entfernt
'urden.

W. R. Nessig (5) behandelt die jüngeren Eruptivgesteine
es mittleren Elba. Trotz ihres jugendlichen Alters (sie sind
ermuthlich eocen) haben sie den Typus des vulkanischen
laterials älterer Perioden und werden von Nessig in Turmalin

(1) Chem. News **47**, 170. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 605. —
) Vgl. diesen JB. S. 1898, 1893, 1891, 1884, 1905, 1878 f., 1886,
)11. — (4) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 828. — (5) Zeitschr. geol. Ges.
5, 101.

führende *Granitporphyre*, Turmalin führende *Euritporphyre* und turmalinfreie *Quarzporphyre* eingetheilt. Aufser einigen Kieselsäurebestimmungen und einer theilweisen Analyse eines Macignokalksteins enthält die Arbeit keine eigenen Analysen. — F. Kollbeck (1) beschreibt *Porphyrgesteine* aus dem südöstlichen China. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

H. Reusch (2) bestimmt das gewöhnlich als Saussuritgabbro bezeichnete Gestein von Drontheim, Norwegen, als *epidotführenden Diorit*; der Epidot ist darin gewöhnlich in Zwillingen nach $\infty P \infty$ enthalten.

F. Gonnard (3) beschreibt einen Titanit und Apatit führenden, stark kaolinisirten *Glimmerdiorit*, Gänge in Granit bei Irigny (Departement Rhône) bildend, für welchen Er den von Fournet für ein ähnliches Gestein von Vaugneray (Departement Rhône) eingeführten Namen *Vaugnerit* gebraucht. — G. Starkl (4) untersuchte die Bestandtheile des *Glimmerdiorits* von Christianberg im Böhmerwalde, welcher vorwaltend aus Biotit (5), daneben aus Hornblende (6), Quarz, Plagioklas (7) und Apatit besteht; das spec. Gewicht des Gesteins wurde zu 2,888 bestimmt.

W. Will und K. Albrecht (8) analysirten einen dichten *Diabas* von Löhnberg bei Weilburg, Nassau, wo er einem Schalstein concordant eingelagert vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
50,26	13,53	1,46	11,61	5,45	3,59	5,34	1,57	0,49.

P_2O_5 [1]	CO_2 [2]	Cl	H_2O	S Mn Zn	Summe	X [3]	Spec. Gew.
1,14	1,10	0,40	3,38	Spur	99,32	4,40	2,796.

[1]) Entsprechend 2,79 Proc. Apatit. — [2]) Entsprechend 2,50 Proc. Kalkspath. — [3]) Glühverlust.

F. Gonnard (9) beschrieb ein aus Anorthit, Wollastonit und Pyroxen bestehendes, also dem *Eukrit* verwandtes Gestein von Saint-Clément, Canton de Saint-Anthéme, Puy de Dome.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 461. — (2) Jahrb. Min. 1883, **2**, 178. — (3) Compt. rend. **97**, 1155. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 638. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1885. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1892. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1896. — (8) Ber. 1883, 1323. — (9) Compt. rend. **97**, 1447.

Die Analyse des feldspathigen Gemengtheils eines *Gabbro* wurde oben reproducirt (1).

J. Lemberg (2) publicirte in Seiner oben (3) citirten Arbeit Analysen des *Phonoliths* von Marienfels bei Aussig und der Zersetzungsproducte. Das seiner ganzen Masse nach trotz frischem Aussehen stark veränderte Gestein besteht wesentlich aus Sanidin und Natronzeolith, accessorisch aus Augit, Magneteisen, Titanit, Glimmer und vollkommen umgewandeltem Hauyn. Die Analysen beziehen sich :

1. bis 3. *Phonolith*; 4. in Salzsäure löslicher, 5. unlöslicher Antheil. — 6. bis 8. Verwitterungsproduct, die Spalten ausfüllend; 9. in Salzsäure zersetzlicher, 10. unzersetzlicher Antheil (wesentlich Sanidin).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	55,06	20,90	2,92	1,27	0,41	5,37	7,00	4,94	97,87
2.	56,74	20,50	3,36	1,37	0.43	5,72	6,94	3,69	98,75
3.	55,22	20,53	3,24	1,56	0,43	5,58	7,43	4,34	98,33
4.	21,64	10,37	2,23	1,07	0,40	0,28	5,45	4,10	97,08 [1])
5.	66,76	15,60	1,90	0,96	—	10,42	3,89	0,47	100
6.	56,64	22,40	3,16	1,06	0,38	6,57	2,58	7,12	99,91
7.	55,53	21,51	3,67	1,63	0,46	6,40	3,26	6,90	99,36
8.	54,99	22,68	3,50	1,16	0,49	5,81	2,10	9,34	100,07
9.	17,98	11,26	2,72	1,01	0,44	0,11	0,06	8,78	97,90 [2])
10.	64,20	19,80	1,35	0,25	—	9,90	3,53	0,97	100.

[1]) Einschliefslich 51,54 Proc. in Salzsäure unlöslicher Antheil. — [2]) Einschliefslich 55,54 Proc. in Salzsäure unlöslicher Antheil.

C. Clar (4) liefs mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei 10 Atmosphären Druck auf das Pulver eines *Trachyts* einwirken, welcher in der unmittelbaren Nähe der Klausner Stahlquelle bei Gleichenberg, Steiermark, ansteht. Die Analogien zwischen Quelle nnd Extract beschränken sich auf das Vorherrschen des Kalkcarbonats und das Auftreten von Kieselsäure in beiden :

1. Analyse des Gesteins. — 2. Analyse des Extracts, g im Liter.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	65,01	18,12	2,28	1,18	3,05	0,87	3,38	4,96	1,56	100,41.

	SiO_2	$FeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	K_2CO_3	Na_2CO_3	Summe
2.	0,0645	0,0715	0,0149	0,2564	0,0304	0,0301	0,4678.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1897. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 558. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1871. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 385.

W. Beam (1) untersuchte Gesteine aus der Umgebung der Geisirquellen (2) im Yellowstone National Park, Nordamerika:

1. Porphyrischer *Obsidian*, zwischen dem Yellow Stone Lake und dem oberen Geisirbassin des Fire Hole River anstehend. — 2. *Quarztrachyt*, mit Quellabsatz des Echinusgeisir bedeckt. — 3. *Trachyt* vom Junction Valley. — 4. Gestein vom Yellowstone Canon. Der Analytiker, welchem die Lagerungsverhältnisse des Gesteins nicht bekannt sind, vermuthet in demselben einen im Contact mit vulkanischem Gestein *umgewandelten Thon*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. G.
1.	77,00	13,40 [1]		1,25	1,19	3,62	3,43	0,70	100,59	2,4
2.	77,90	14,55 [1]		0,40	Spur	4,63	2,10	1,00	100,58	2,6
3.	69,90	17,58	2,41	Spur	Spur	4,16	2,41	3,65	100,11	2,84
4.	64,60	25,65		Spur	Spur	0,76	0,43	8,70	100,14	2,36.

[1] Wenig Eisenoxyd.

K. Bleibtreu (3) machte darauf aufmerksam, dafs die Zurechnung des Gesteins der Hohenburg bei Berkum, Siebengebirge, zum *Liparit* auf Grund einer fehlerhaften Analyse erfolgt ist; in Wirklichkeit enthält das Gestein für Liparit zu wenig Kieselsäure. Eine erneute Analyse ergab Ihm:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	Summe
66,37	17,97	2,11	1,17	0,22	0,40	7,66	5,67	101,57.

O. Mügge (4) untersuchte die Gesteine der Azoren (*Trachyt*, *Andesit*, *Basalt*). Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

W. Cross (5) giebt an, dafs der vorwiegende pyroxenische Bestandtheil eines *Andesits* von den Buffalo Peaks, Colorado, nicht Augit, sondern *Hypersthen* ist und behauptet ein Gleiches von sogenannten typischen Augitandesiten Ungarn's und Nordamerika's. Bei den unten gegebenen, von W. F. Hillebrand ausgeführten Analysen wurde die Gesteinsmasse behufs Isolirung des Hypersthens erst mit Salzsäure, dann mit Flufssäure behandelt, wobei nur noch sehr wenig Augit, aber vorwaltend Hypersthen zurückblieb:

(1) Sill. Am. J. [3] **25**, 105 und 352. — (2) Vgl. diesen JB. unter Wasser. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 502. — (4) Jahrb. Min. 1883, **2**, 189. — (5) Sill. Am. J. [3] **25**, 139.

1. Bauschanalyse des Gesteins von den Buffalo Peaks. — 2. bis 4. Möglichst gut isolirter Hypersthen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O
1.	56,190	16,117	4,919	4,433	Spur	6,996	4,601	2,961
2.	51,703	1,720	0,304	17,995	0,363	2,873	25,091	—
3.	51,157	2,154	—	18,360[1])	0,363	3,812	24,251	—
4.	50,043	2,906	—	17,812[1])	0,120	6,696	21,744	0,274.

[1]) Ein kleiner Theil ist als Oxyd vorhanden.

Summen : 1. = 99,901 (einschliefslich 2,368 Proc. K_2O; 1,028 Proc. H_2O; 0,266 Proc. P_2O_5 und 0,022 Proc. Cl); 2. = 100,049; 3. = 100,097; 4. = 99,595.

Spec. Gew. 1. = 2,742; 4. = 3,307.

H. Förstner (1) bestimmte das Gestein der bekannten Insel Ferdinandea, welche sich 1831 vorübergehend durch einen untermeerischen Ausbruch zwischen Sicilien und Afrika gebildet hatte, als *Plagioklasbasalt,* den Gesteinen der Insel Pantellaria nahe verwandt :

1. S. Marco auf Pantellaria. — 2. Cuddie Monti auf Pantellaria. — 3. Insel Ferdinandea.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	49,87	14,80	8,25	6,88	9,36	6,77	0,68	2,81	0,45	99,87
2.	49,35	15,71	7,44	6,96	9,80	5,71	1,31	2,96	0,49	99,43
3.	49,24	19,06	1,77	10,33	8,75	5,00	1,19	3,89	0,63	99,86.

F. Schalch (2) giebt einige neue Fundorte für *Melilithbasalte* (3) aus dem Erzgebirge an. A. Stelzner (4) läfst aber einige der betreffenden Basalte nur als *Melilith führende Leucitbasalte* gelten, da eine Partialanalyse zu geringe Zahlen für den in Salzsäure löslichen Antheil ergab. Dagegen ist nach Ihm der Basalt von Elberberg, Hessen, ein ächter Melilithbasalt. — A. Renard (5) beschreibt Phonolith von der Insel Fernando Noroña (3°50′ südliche Breite, 14°43′ westliche Länge im atlantischen Ocean) und *Nephelinbasalt* vom benachbarten Rat Island. Eine Analyse des letzteren ergab :

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 388. — (2) Jahrb. Min. 1883, **1**, 168. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1608. — (4) Jahrb. Min. 1883, **1**, 205. — (5) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 352

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
42,24	20,15	12,17	4,07	5,22	6,15	6,10	0,35	2,73	99,18.

Spec. Gew. = 2,957.

E. Hussak (1) schilderte die mikroskopische Beschaffenheit des *Basalts* und Tuffs von Ban im Baranyer Comitat, Ungarn. Es ist ein Feldspathbasalt, welcher wenig Augit, stark serpentinisirten Olivin und Spinell enthält, letztere Angabe nach einer späteren (2) Correctur der zuerst auf Perowskit lautenden Bestimmung. — F. Sandberger (3) beschrieb den *Basalt* von Naurod bei Wiesbaden, berühmt durch die Mannigfaltigkeit seiner Einschlüsse, welche nur zum Theil als anstehende Gesteine im Taunus bekannt sind. Die häufigsten sind Sericitschiefer, oft zu einem mattschwarzen, schwach magnetischen Gestein verändert, in welchem sich unter dem Mikroskope Glas nachweisen läfst, und Olivinfels (in zwei Varietäten), welcher von Sandberger wegen der innigen Vergesellschaftung mit anderen Urgesteinen als ebenfalls dem Urgebirge entstammt angesehen wird. Die kleineren Brocken von Quarz sind von einem grünlichen Augit umrandet. Gneis kommt in zwei Varietäten vor, ferner Glimmerdiorit, Gabbro, körniger Kalk und ein eigenthümliches, bis jetzt nirgends anstehend beobachtetes Gemenge von Titanmagneteisen, Augit, Apatit, Titanit und Labrador; seltener sind Hornblendegesteine. Endlich werden noch eine Anzahl Mineralien angeführt, zum Theil nachweisbar Ausscheidungen der genannten Gesteine. Der Basalt ist meist ein sogenannter Magmabasalt, enthält aber körnige Ausscheidungen, welche als *Nephelinbasalt* (4) bestimmbar sind. Der dichte Basalt wurde von Puller analysirt :

1. In Salzsäure löslich; 2. unlöslich; 3. Gesammtanalyse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	18,67	11,89	2,33	5,61	0,08	2,65	3,18	0,65	1,89	46,95
2.	26,57	7,33	2,88	—	—	6,53	3,53	0,66	1,48	48,98
3.	45,24	19,22	5,21	5,61	0,08	9,18	6,71	1,31	3,37	99,71 [1].

[1]) Einschliefslich 3,78 Proc. H_2O. — Spuren von Li_2O. — TiO_2 und P_2O_5 sind vorhanden, wurden aber nicht bestimmt.

Spec. Gew. = 2,923.

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 289. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] **5**, 531. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. **33**, 33. — (4) Vgl. dagegen Sommerlad in JB. f. 1882, 1610.

K. Bleibtreu (1) publicirte ausführliche Studien über die *Einschlüsse im Basalt*, namentlich die Olivinfelseinschlüsse. Ohne auf das Detail der Arbeit, welche im engen Anschluſs an die Publicationen J. Lehmann's (2), A. Becker's (3) und F. Sandberger's (4) durchgeführt wurde, eingehen zu können, sei hier nur erwähnt, daſs auch Bleibtreu in den Olivinfelsen der Basalte Einschlüsse, keine Concretionen erblickt. — Ueber Sandsteineinschlüsse (Buchit) im Basalt wurde oben (5) referirt.

J. Lemberg (6) untersuchte das Verhalten natürlicher *Gläser* gegen Kalium- und Natriumcarbonat. Dieselben, namentlich die basischen, werden selbst schon durch Wasser hydratisirt; bei Einwirkung der Carbonate wird Wasser aufgenommen, Alkali gegen andere Basen ausgetauscht und Kieselsäure zum Theil abgeschieden. Auf Controlversuche mit Gläsern, welche durch Schmelzen natürlicher Silicate hergestellt wurden, können wir wegen Raummangels nicht eingehen und müssen uns mit der Reproduction einiger auf natürliche Gläser bezüglicher Analysen beschränken; die Umwandelung der *Buchite* unter derartigen Einflüssen wurde schon oben (7) erwähnt:

1. *Tachylyt* von Gethürms bei Alsfeld, Vogelsgebirge; derselbe nahm mit destillirtem Wasser behandelt, nach 6 Monaten 2,43 Proc. Wasser auf, nach 9 monatlicher Behandlung mit K_2CO_3 stellte er ein Gemenge von $CaCO_3$ und dem unter Nr. 2 analysirten Silicat dar. — 3. Isländischer *Palagonit*, aus einer weichen Substanz und harten Glaskörpern (Nr. 4) bestehend; diese hatten nach 8 Monaten 8,61 Proc. Wasser aufgenommen und wurden nach 2 monatlicher Einwirkung von Na_2CO_3 zu Nr. 5 umgewandelt. — 6. Glaskörner aus dem *Palagonit* der Insel Edgecombe bei Sitka, Nordamerika; 7. dieselben nach 4 monatlicher Einwirkung von Na_2CO_3. — 8. *Hyalomelan* von Ostheim, Vogelsgebirge; 9. derselbe, 2,5 Monate mit K_2CO_3 behandelt. — 10. *Hyalomelan* von Meinzereichen; 11. derselbe, 3,5 Monate mit Na_2CO_3 behandelt. — 12. Grundmasse des *Perlsteins* vom Hliniker Thal bei Schemnitz; 13. dieselbe, 9 Monate mit Na_2CO_3 behandelt; 14. Sphärolithe desselben Perlsteins; 15. dieselben, 1 Monat mit Na_2CO_3 behandelt. — 16. *Glasiger Melaphyr* von St. Wendel; 17. derselbe, 6 Monate mit K_2CO_3 behandelt.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 489. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1294. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1433. — (4) Vgl. die vorhergehende Arbeit in diesem JB. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1919. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 568. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1921.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	45,73	20,15	12,46	8,67	3,59	4,11	5,74	0,12	100,57
2.	34,59	24,26		7,06	2,69	11,32	0,15	19,93 [1])	100
3.	41,03	10,77	21,47	6,86	3,79	1,09	1,64	13,55	100,20
4.	44,35	13,14	22,88	8,44	4,07	0,70	2,19	4,23	100
5.	34,43	27,85		6,96	3,20	0,40	2,83	24,33 [1])	100
6.	46,43	17,10	11,16	10,38	9,78	—	2,50	2,65	100
7.	34,48	21,66		8,12	7,73	—	4,30	23,71 [1])	100
8.	54,28	14,83	14,73	7,02	3,65	1,27	4,22	—	100
9.	42,59	22,49		5,98	2,69	7,86	0,72	17,67 [1])	100
10.	54,96	14,95	12,55	6,99	7,07	0,80	3,04	0,48	100,84
11.	48,91	24,64		6,18	6,56	—	4,05	9,58 [1])	99,92
12.	73,01	12,75	1,49	1,04	0,10	5,71	2,32	3,58	100
13.	53,94	18,05		1,16	—	1,73	7,84	17,28 [1])	100
14.	75,42	13,50	1,22	1,12	0,20	2,20	5,06	1,29	100,01
15.	60,60	22,16		1,97	0,20	1,08	10,04	3,95 [1])	100
16.	63,08	14,19	7,98	4,20	1,23	2,09	3,47	3,45	99,69
17.	53,87	24,34		4,60	1,36	6,12	2,58	7,13 [1])	100

[1]) Und Kohlensäure.

E. A. van der Burg (1) fügte einer Untersuchung der *Asche* des Krakatau (Krakatoa) eine Uebersicht der älteren Analysen der von Vulcanen des indischen Archipels gelieferten Aschen bei, welche wir ebenfalls reproduciren, da sie bisher nicht im JB. erwähnt wurden. In der von Ihm untersuchten Asche, welche zu Batavia gesammelt worden war, glaubt van der Burg Quarz, Sanidin, Bimsstein, Magneteisen und Augit bestimmen zu können :

1. E. A. van der Burg : Krakatau, gesammelt zu Batavia, 27. August 1883. — Van der Boon Mesch : de Kloet (Keloet), 4. Januar 1864 (?). — 3. Bleekrode : Keloet, ohne Angabe des Datums der Eruption. — 4. Bleekrode : Raoe, 2. Juli 1864. — 5. Bleekrode : Ternate, Februar 1864. — 6. Rost van Tonningen : Ternate, 30. April 1850. — 7. Van Gorkom : Lamongan, 28. Februar 1859. — 8. Van Gorkom : gesammelt zu Arosbaja auf Madoera, 1859. — 9. Rost van Tonningen : Taboekan auf den Sangiinseln, März 1856. — 10. Rost van Tonningen : Merapi, 6. September 1846. — 11. Maier : Goentoer, 25. November 1844. — 12. Maier : Goentoer, 4. Januar 1843.

(1) Rec. Trav. chim. 1883, 296.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
. . . . . .	68,614	59,682	51,545	51,453	33,270	31,6655
. . . . . .	14,032	n. best.	23,415	22,705	43,924	46,4760
. . . . . .	11,716 [1])	—	13,755	14,205	12,710	14,6800
. . . . . .	2,325	—	5,625	7,641	5,966	4,7740
. . . . . .	0,772	—	1,613	1,126	0,802	0,5305
. . . . . .	0,208	—	2,029 [2])	1,020	0,900	0,3800
. . . . . .	0,155	—	0,859	0,469	0,106	—
. . . . . .	0,586	—	—	—	0,158	0,2060
. . . . . .	0,489	—	—	—	0,745	0,2955
. . . . . .	0,150	—	—	—	—	—
. . . . . .	0,930	—	0,927	0,520	0,934	0,9925
men	99,977	—	99,768	99,139	99,515	100
Vasser löslich	2,000	—	0,232	0,766	1,682	1,602
alzsäure löslich	8,42	—	n. best.	20,407	14,548	n. best.
. Gew. . . .	2,356	2,4477	n. best.	3,291	2,815	2,753.

[1]) Manganhaltig. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
. . . . .	44,373	49,348	50,398	43,125	51,7667	34,2293
. . . . .	15,584	17,625	27,490	32,900	25,7667	37,4961
. . . . .	29,940	22,607	12,948	10,738	13,6667	18,1779
. . . . .	8,400	7,803	5,349	7,392	7,4369	6,7157
. . . . .	0,666	0,385	0,875	2,230	0,9424	0,6830
. . . . .	0,853 [1])	1,569 [1])	0,124 [1])	1,137 [1])	0,0611 [1])	0,7330 [1])
. . . . .	—	—	0,556	0,089	0,0203	0,0494
. . . . .	Spur	Spur	0,662	1,097	0,0172	0,1715
. . . . .	0,154	0,339	1,598	1,292	0,3220	0,2570
men . . .	100 [2])	100 [2])	100	100	100	100 [2])
Vasser löslich	0,184	0,663	3,215	1,421	0,3	1,743
. Gew. . .	1,6394	1,5722	2,834	2,801	2,857	1,7.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Die Summirungen ergeben vielmehr 7. = 99,970 99,676; 12. = 98,5129. — F. N.

der wässerigen Lösung der von Ihm untersuchten Asche d van der Burg 0,586 Proc. Chlor, 0,118 Proc. Schwefel-re und 0,299 Proc. Kalk. — A. Renard (1) erhielt bei der alyse derselben Asche, in Batavia gesammelt, in welcher Er en Glas Plagioklas, Augit, einen rhombischen Pyroxen und gneteisen bestimmte :

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 6. 495.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe
65,04	14,63	4,47	2,82	1,20	3,34	0,97	4,23	2,74	99,44.

[1]) Glühverlust.

Spur von MnO.

D. de Loos (1) untersuchte ebenfalls *Krakatoaasche*, zu Buitenzorg, Nordwestjava, gesammelt. Nach Ihm ist ein grofser Theil des Materials mit fortgerissener Sand, woher die Differenzen in den Analysen. Er selbst fand :

SiO_2	Fe_2O_3 [1])	Al_2O_3	CaO	Na_2O [2])	X [3])	Y [4])	Summe
64,05	6,54	13,08	1,80	8,03	5,70	0,80	100.

[1]) Mit etwas FeO. — [2]) Und K_2O. — [3]) Löslich in Salzsäure, meist Fe_2O_3, FeO und Al_2O_3. — [4]) Löslich in Wasser, SiO_2, SO_3, Cl, CaO, K_2O und Na_2O enthaltend.

Auch A. Sauer (2) untersuchte die *Krakatoaasche* und zwar sowohl die der Augusteruption, auf Java gesammelt, als diejenige der Maieruption, letztere an Bord eines deutschen Kriegsschiffs gesammelt, welches sich zur betreffenden Zeit in der Nähe des erumpirenden Vulcans befand und unter anderen Beobachtungen auch die Höhe der ausgeworfenen Aschensäule zu 10000 m bestimmen konnte. Beide Aschenproben erwiesen sich mikroskopisch sehr ähnlich, nur war das Korn der auf Java gesammelten etwas gröber. An mineralischen Bestandtheilen liefsen sich bestimmen : ein aus hellem Glas bestehender Bimsstein, sehr reich an Luftblasen, daneben seltener anisotrope Nädelchen, ein dunkles Glas mit wenig Luftblasen und viel Magneteisen, Plagioklas mit Glaseinschlüssen, Nädelchen (Apatit) und Magneteisenkörnchen, ferner monokliner, vielleicht auch rhombischer Augit und Magneteisen. Nach den Analysen ist der Feldspath ein Labrador, vielleicht mit etwas Sanidin gemengt, das Gestein, dessen Zertrümmerung die Asche lieferte, ein *Augitandesit*. Hinsichtlich des Actes der Zertrümmerung kommt Sauer zu dem Resultate, dafs dieselbe sich durch mechanischen Stofs der zu einen den Glasthränen ähnlichen Zustand erhärteten Lava vollzogen haben mufs. Er schliefst dies aus dem Umstand, dafs nur scharfkantige Trümmer die Asche

(1) Rec. Trav. chim. 1883, 362. — (2) Sitzungsber. Leipziger naturf. Ges. 1883, 87.

zusammensetzen, keine sphäroidischen, wie sie sich bei einer Zertrümmerung der noch flüssigen Lava gebildet haben müfsten:

1. Bauschanalyse der Asche. — 2. Bimsstein, aus der Asche isolirt. — 3. Feldspathiger Gemengtheil.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 [1]	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	63,30	1,08	14,52	5,82	0,23	4,00	1,66	5,14	1,43	2,17 [2]
2.	66,73	0,50	16,59	4,08	Spur	3,82	1,50	4,65 [3]		2,13
3.	51,03 [4]	—	28,37	Spur	—	10,74	—	8,74	1,11	—

[1] Und FeO. — [2] Glühverlust im Kohlensäurestrom. — [3] Aus dem Verlust bestimmt; die Correctur aus 5,65 des Originals nach einer brieflichen Nachricht des Verfassers. — [4] Aus der Differenz bestimmt.

Summen: 1. = 100,17 (einschliefslich 0,82 Proc. in Wasser löslicher Antheil, wesentlich aus Calciumcarbonat mit Spuren von Alkalien bestehend). — 2. = 100. — 3. = 100.

Eine *Löfs*analyse wurde oben citirt (1).

E. Wethered (2) unterwarf die, die englischen Kohlen unmittelbar begleitenden Gesteine vergleichenden Analysen. Der Regel nach sind die Kohlen eingeschlossen von *Thonschiefern*, denen in gröfserer Entfernung von den Flötzen *Sandsteine* vorausgehen oder folgen. Beide Gesteine sind petrographisch durch Uebergänge verknüpft. In Ausnahmefällen wird die Kohle von den Sandsteinen direct unter- und überlagert, welche dann im Contact mit den Kohlen viel reicher an Thonerde sind, als in einiger Entfernung von den Flötzen. Wethered findet den Grund dieser Erscheinung in einer Einwirkung der aus den Pflanzen bei der Zersetzung sich entwickelnden Kohlensäure auf die Sedimente. Hierbei werden die Silicate mit Ausnahme der Aluminiumsilicate in auslaugbare Carbonate umgesetzt, wodurch der Rest relativ reicher an Aluminium wird.

1. bis 7. *Sandsteine*, von den Kohlen durch Thonschiefer getrennt, aus den mittleren Schichten des Bristoler Kohlenfeldes. — 8. bis 12. *Thonschiefer*: 8. bis 10. von Bristol; 11. von Cardiff; 12. von Aberdare. — 13. bis 15. *Sandsteine* im Contact mit Kohlen: 13. aus den unteren Schichten des Bristoler Kohlenfeldes; a. etwa 1 m, b. 7 cm von der Kohle entfernt; 14. aus dem östlichen Theile des Bristoler Kohlenfeldes; a. von der Kohle entfernt; b. nahe der Kohle; 15. aus den mittleren Schichten des Bristoler Kohlenfeldes; a. frei von kohligen Einlagerungen; b. von 5 cm mächtigen Kohlenlagen durchzogen.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1901. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 79.

	SiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 [1])	Mn_2O_3	MgO	CaO	X [2])	H_2O	Summe
1.	88,20	0,75	5,10	2,57	—	0,07	0,75	1,25	0,45	99,14
2.	87,20	2,75	4,40	3,13	—	—	1,26	1,45	0,65	100,84
3.	83,26	1,15	2,26	6,16	—	—	2,80	3,25	0,70	99,58
4.	89,73	1,50	2,33	2,85	—	—	1,33	1,29	0,75	99,78
5.	72,80	0,30	5,70	11,56	—	—	0,40	8,70	0,40	99,86
6.	89,00	1,00	5,10	2,50	—	—	0,76	1,50	0,55	100,41
7.	84,56	1,90	5,50	3,10	—	0,04	1,73	2,60	0,60	100,03
8.	80,26	0,50	8,93	2,09	—	—	1,00	4,60	2,35	99,73
9.	63,96	0,30	13,86	1,60	—	—	1,48	15,05	3,05	99,25
10.	74,16	0,60	12,00	5,13	0,10	—	0,90	5,70	1,40	99,99
11.	70,46	0,43	16,30	1,95	0,20	Spur	1,05	7,00	2,15	99,74 [3])
12.	66,86	1,50	11,60	8,03	0,33	0,12	0,90	8,85	1,40	99,59
13a.	84,56	1,90	5,50	3,10	—	0,04	1,73	2,60	0,60	100,03
b.	75,55	0,33	8,56	5,53	0,26	Spur	0,70	8,05	0,60	100,32 [4])
14a.	83,30	1,40	4,46	5,26	0,36	0,50	1,16	3,80	0,60	100,84
b.	76,35	0,50	11,20	4,55	Spur	0,99	0,60	5,65	1,00	100,84
15a.	83,26	1,15	2,26	6,16	—	Spur	2,80	3,25	0,70	99,58
b.	79,36	0,90	7,11	3,16	0,06	—	1,33	8,05	0,70	100,75 [5])

[1]) Theilweise als FeO, an CO_2 und SiO_2 gebunden. — [2]) Kohlige Substanz. — [3]) Einschliefslich 0,20 Proc. K_2O. — [4]) Einschliefslich 0,60 Proc. S. — [5]) Einschliefslich 0,08 Proc. S.

Spuren von S in Nr. 9, 10, 11, 12; von K_2O in Nr. 12; von P_2O_5 in Nr. 13b.

Nach der von E. Ramann (1) ausgeführten, von A. Remelé publicirten Analyse eines *Kieselsandstein* mit Paradoxides Tessini, welcher als nordisches Geschiebe bei Liebenberg, Mark Brandenburg, gefunden wurde, besteht derselbe aus : 97,61 Proc. Kieselsäure, 2,05 Proc. Thonerde mit wenig Eisenoxyd und 0,26 Proc. Kalk (Summe = 99,92).

Emanationen.

A. Potilitzin (2) untersuchte die *Wässer* einiger kaukasischer *Petroleumbrunnen* und *Schlammvulcane.* In einigen der-

(1) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 871. — (2) Im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **39**, 508 und **40**, 186 ; Ber. 1883, 1395 und 2320, wobei bemerkt werden mufs, dafs die Zahlenangaben an beiden citirten Stellen mehrfach differiren.

en findet sich ein auffallend hoher Gehalt an Jod, zum il in Form von Jodat; die Petroleumwässer enthalten auch mnisch saure Salze und sind theils durch ihren Gehalt an riden charakterisirt, theils durch Brom- und Jodgehalt n den Chloriden; allen aber fehlen die schwefelsauern e.

Die Analysen ergaben in Proc. :

1. Petroleumbrunnen Kudako, Taman, Strafse von Kertsch. — 2. Schlammn von Dachkesan, Halbinsel Aliala, Kaspisee. — 3. Schlammvulcan bei Dorfe Nabambrebis, Gouvernement Tiflis. — 4. Petroleumbrunnen hebi, Gouvernement Tiflis. — 5. Petroleumbrunnen in der Ebene von r am rechten Ufer des Flusses Jordo.

	1.	2.	3.	4.	5.
. . . . .	1,212	2,026	3,3973	3,7898	0,3691
s	—	—	0,0648	0,0146	—
l_2	—	—	0,05156	0,0620	—
r_2	—	—	0,0092	0,0105	—
. . . . .	0,012	0,0087	—	—	0,0100
. . . . .	0,0098	0,0118	—	—	0,00214
. . . . .	—	—	0,00385	—	—
O_3	0,486	0,079	0,0798	0,0140	0,2685
$)_3$	0,004	0,027	—	—	0,050
O_3	0,0996	0,069	0,2337	0,0341	0,070
s	—	—	0,0029	0,0009	—
. . . . .	0,016	—	0,0077	0,0058	0,0016
. . . . .	—	—	—	0,002	—
. . . . .	—	—	—	—	0,0016
r Rückstand .	1,953	2,15	3,7927	4,0984	2,7306
. Gew. . . .	n. best.	n. best.	1,0276	1,0306	1,0240.

Wasseruntersuchungen.

Durch das Ministerium des Innern in Washington ist ein seres Werk von A. Williams jr. (1) über die *Mineral-*

(1) Mineral resources of the United States (813 Seiten). — Washing-

quellen der vereinigten Staaten ausgegeben, das leider im Auszuge nicht zu bearbeiten ist.

N. Joly (1) untersuchte die Organismen, welche das sogenannte *Glairin* oder *Barègin*, den schleimigen Absatz der *Schwefelquellen*, speciell der pirenäischen, erzeugen.

W. Dittmar (2) berichtete ausführlich über die Untersuchungen, welche an Bord des englischen Kriegsschiffes „Challenger" angestellt wurden, soweit dieselben die *Zusammensetzung des Meerwassers* betrafen. Wir können der umfangreichen Arbeit nur wenige Notizen entnehmen. Das Maximum des Salzgehaltes wurde zu 3,737 Proc. in der Mitte des nördlichen atlantischen Oceans unter 23° nördlicher Breite, das Minimum zu 3,301 Proc. im südlichen Theil des indischen Oceans unter 66° südlicher Breite gefunden. Die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers ergiebt sich aus 77 vollständigen Analysen zu :

$NaCl$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	K_2SO_4	$MgBr_2$	$CaCO_3$	Summe
77,758	10,878	4,4737	3,600	2,465	0,217	0,345	100.

Hinsichtlich des Gehalts des Meerwassers an *Kohlensäure* kam Er zu folgenden Resultaten : Das Auftreten freier Kohlensäure gehört zu den Ausnahmen, gewöhnlich ist weniger Kohlensäure vorhanden, als die Annahme der kohlens. Verbindungen als Dicarbonate erfordern würde; in oberflächlich entnommenen Proben steht Kohlensäuregehalt und Temperatur im umgekehrten Verhältnisse; unter gleichen Temperaturverhältnissen scheint in den oberen Meerwasserschichten des stillen Oceans weniger Kohlensäure enthalten zu sein, als in denen des atlantischen. Ueber die Absorptionsfähigkeit von Meerwasser gegen atmosphärische Luft werden Versuche angestellt, deren Hauptresultate in der folgenden Tabelle enthalten sind, in welcher t die Temperatur, N und O die in einem Liter Meerwasser gelösten Mengen von Stickstoff und Sauerstoff in ccm bei 760 mm Druck

(1) Ann. chim. phys. [5] **30**, 68. — (2) The Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger; Part I. Report on the Composition of Ocean-Water.

und O Proc. den Procentgehalt des gelösten Gases an Sauerstoff bedeutet :

t°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
N ccm	15,60	13,86	12,47	11,34	10,41	9,62	8,94	8,36
O ccm	8,18	7,22	6,45	5,83	5,31	4,87	4,50	4,17
O Proc.	34,40	34,24	34,09	33,93	33,78	33,62	33,47	33,31.

C. Schmidt (1) analysirte das Wasser des *Balüktükul* (kirgisisch = Fischsee), unter 50°20′ nördlicher Breite und 78°49′ östlicher Länge von Greenwich gelegen :

In 1000 Theilen :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgC_2O_5	SiO_2	Summe
0,0824	4,5786	3,0079	1,6777	1,9453	0,0035	0,2378	0,0068	11,5400.

Spec. Gew. = 1,00955.

C. Schmidt (2) analysirte ferner die durch Abdampfung gewonnenen Salze mehrerer *Seen im Gouvernement Jenisseisk*, Sibirien :

1. *Tagarskisee*. — 2. *See von Minussinsk*. — 3. und 4. *Beisk-Salzsee*; 3. freiwillig auskrystallisirte Kochsalzwürfel; 4. Abdampfsalz. — 5. *Kisi-Kul*. — 6. *Dschabalak-Kul*.

In Procenten :

	K_2SO_4	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	NaCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	H_2O
1.	0,331	71,407	—	3,061	6,648	10,559	0,020	7,596 [1])
2.	0,009	40,194	—	—	34,110	14,510	0,0004	11,177 [2])
3.	0,0014	3,239	—	—	91,519	2,017	0,0022	3,222
4.	0,0017	95,863	—	—	2,303	0,982	0,0054	2,845
5.	0,0076	95,699	0,339	—	—	1,100	0,0007	2,319 [3])
6.	0,1033	33,828	—	3,479	31,114	10,149	0,0080	18,129 [4]).

[1]) Und etwas organische Substanz. — [2]) Hiervon 3,878 Thle. bei 120° entweichend. — [3]) Hiervon 0,695 bei 150° entweichend. — [4]) Hiervon 8,990 bei 120° und 3,458 bei 120° bis 180° entweichend.

Aufserdem in Nr. 1. : 0,378 in Wasser unlöslich, nämlich 0,126 Fe_2O_3; 0,046 Al_2O_3, P_2O_5 und SiO_2; 0,079 MgO und 0,127 $CaCO_3$; in Nr. 5. : 0,535 $MgCO_3$; in Nr. 6. : 2,524 $MgCO_3$ und 0,667 Thon (wasserfrei berechnet).

J. F. Wolfbauer (3) publicirte ausführliche Untersuchungen über den Gehalt des *Donau*wassers bei Greifenstein, 20 km

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 473. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 477. — (3) Monatsh. Chem. **4**, 417.

stromaufwärts von Wien. An 23 Tagen im Verlaufe des Jahres 1878 wurden die Proben 1,4 m tief unter dem Wasserspiegel entnommen und sämmtlich auf den Gesammtgehalt an suspendirten und gelösten Stoffen untersucht (A). In Uebereinstimmung mit anderwärts gefundenen Resultaten trifft auch hier das Minimum der gelösten Stoffe und das Maximum der suspendirten mit dem Maximum der Wassermenge zusammen. Für vollständige Analysen wurden die Rückstände mehrerer Proben gesammelt und viermal im Jahr mittlere Werthe der gelösten Stoffe gefunden (B). Trotz der bedeutenden Schwankungen in der Gesammtmenge bleibt das relative Verhältnifs der gelösten Stoffe dasselbe, wie für Magnesia und Kalk aus Tabelle C ersichtlich ist. D. giebt die Zusammensetzung des *Schlammes*, gesammelt aus allen Proben. Nimmt man die Menge des fliefsenden Wassers zu 1700 cbm pro Secunde an, so würden im Donauwasser täglich 15 Mill. kg Schlamm und 25 Mill. kg gelöster Stoffe transportirt werden. Die Untersuchungen wurden behufs der Beantwortung der Frage angestellt, welchen landwirthschaftlichen Werth das Donauwasser für eine Berieselung des Marchfeldes haben würde. Wolfbauer rechnet zu diesem Zweck bei der beabsichtigten Höhe der Zufuhr von Wasser (1,2 Liter Wasser pro ha) für eine Berieselungsperiode von 180 Tagen eine Zufuhr von 2500 kg Schlamm, 2800 kg gelöster Stoffe, darunter speciell 62 kg Kali (je 31 kg gelöst und im Schlamm) 4,1 kg Phosphorsäure und 46 kg salpeters. Natrium auf 1 ha heraus :

A.

1. bis 4. Suspendirte Stoffe : 1. Totalmenge; 2. Glühverlust (organische Substanz und gebundenes Wasser); 3. in Salpetersäure löslich (Carbonate u. s. w.); 4. Sand und Thon. — 5. bis 7. Gelöste Stoffe : 5. Totalmenge; 6. unorganische; 7. organische. — 8. Wasserstand über und unter (—) dem Nullpunkt des Pegels in m.

In 10000 Theilen :

Entnommen :	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1878, Januar 20.	2,400	0,073	1,097	1,230	2,003	1,830	0,173	1,70
„ Februar 12.	1,058	0,056	0,220	0,782	2,104	2,066	0,038	— 0,04
„ März 4.	2,190	0,276	0,877	1,037	1,357	1,279	0,078	2,56
„ „ 15.	0,499	0,041	0,193	0,265	1,688	1,625	0,058	1,50

Entnommen :	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1878, April 3.	0,821	0,014	0,165	0,142	1,768	0,718	1,050	1,04
„ „ 24.	1,020	0,057	0,488	0,475	1,591	1,534	0,057	1,66
„ Mai 2.	1,043	0,036	0,533	0,474	1,580	1,542	0,038	1,80
„ „ 7.	2,317	0,127	1,032	1,158	1,473	1,407	0,066	2,65
„ Juni 1.	1,023	0,042	0,516	0,465	1,523	1,486	0,037	1,48
„ „ 18.	2,270	0,149	1,378	0,743	1,294	1,258	0,036	1,70
„ Juli 6.	3,383	0,143	1,295	1,945	1,300	1,261	0,039	1,90
„ „ 21.	0,577	0,030	0,238	0,309	1,487	1,465	0,022	0,76
„ August 9.	0,693	0,004	0,366	0,323	1,598	1,547	0,051	1,12
„ „ 26.	1,318	0,008	0,538	0,772	1,553	1,513	0,040	1,20
„ September 10.	0,700	0,041	0,300	0,359	1,780	n. bst.	n. bst.	0,70
„ „ 24.	1,903	n. bst.	0,940	0,963	1,715	1,658	0,057	1,28
„ October 8.	0,295	0,042	0,102	0,151	1,859	1,810	0,049	0,54
„ „ 28.	0,163	—	0,078	0,085	1,769	1,718	0,051	0,34
„ November 9.	0,112	0,006	0,057	0,049	1,920	1,892	0,028	0,20
„ „ 21.	0,130	0,008	0,060	0,062	1,940	1,868	0,072	0,28
„ December 4.	0,288	—	0,147	0,141	1,799	1,753	0,046	0,54
„ „ 17.	0,096	0,002	0,047	0,047	2,070	2,022	0,048	— 0,22
1879, Januar 16.	0,112	—	0,048	0,064	2,030	1,929	0,101	0,04.

B.

Mittlere Zusammensetzung für die Periode : 1. vom 20. Januar 1878 bis 2. April; 2. vom 7. April bis 26. August; 3. vom 10. September bis 28. October; 4. vom 9. November 1878 bis 16. Januar 1879; 5. Jahresmittel.

In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.
Calciumcarbonat	0,969	0,864	1,041	1,105	0,979
Magnesiumcarbonat	0,370	0,269	0,368	0,418	0,349
Ferrocarbonat	0,006	0,008	0,003	0,003	0,005
Calciumsulfat	0,158	0,143	0,146	0,222	0,165
Kaliumsulfat	0,031	0,030	0,044	0,037	0,034
Natriumsulfat	0,018	0,015	0,029	0,012	0,018
Natriumnitrat	0,031	0,020	0,021	0,037	0,028
Chlornatrium	0,056	0,026	0,030	0,040	0,039
Kieselsäureanhydrid	0,054	0,039	0,048	0,052	0,048
Organische Substanzen	0,070	0,042	0,052	0,059	0,056
Summe	1,763	1,456	1,782	1,985	1,721
Direct bestimmter Rückstand	1,727	1,461	1,781	1,952	—

C.

Von 100 Theilen Gesammtmenge gelöster Stoffe entfielen in den oben angegebenen Perioden auf :

	1.	2.	3.	4.	
Kalk . . .	35	37	36	36	Proc.
Magnesia . .	10	9	10	10	„

D.

Zusammensetzung der suspendirten Stoffe im Jahresmittel : in Form 1. in Salpetersäure löslichen Carbonaten, Silicaten u. s. w.; 2. von ger Substanz (in concentrirter Schwefelsäure aufschliefsbar); 3. Sand.

In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	Summe
Eisenoxyd	0.0253	0,0197	0,0031	0,0481
Thonerde	[illegible]	,0443	0,0328	0,1119
Kalk	[illegible]	,0031	0,0006	0,1542
Magnesia	[illegible]	,0053	0,0019	0,0633
Natron	[illegible]	,0020	0,0080	0,0129
Kali	[illegible]	,0093	0,0045	0,0175
Kohlensäureanhydrid .	[illegible]	—	—	0,1720
Phosphorsäureanhydrid	[illegible]	—	—	0,0017
Kieselsäureanhydrid .	[illegible]	,1020	0,2853	0,4061
Summe	[illegible]	,1857	0,3362	1,0377 [1]).

[1]) Einschliefslich 0,050 Thle. [illegible] (organische Substanz und gebundnes Wasser, mithin Gesammtsumme)

Ein Vergleich der durch die Analysen gewonnenen Resultate mit den durch Härtebestimmungen erhaltenen ergab, dafs die sogenannten französischen Härtegrade den Gehalt an festen Stoffen etwas zu hoch, die sogenannten deutschen Härtegrade denselben etwas zu niedrig angeben; der Grund dieser Differenz wird in dem Umstand gefunden, dafs bei der französischen Methode eine viel concentrirtere Seifenlösung zur Anwendung kommt, als bei der deutschen.

Analysen des Wassers des Flusses *Jausa* vgl. diesen JB. unter russischen Mineralquellen (S. 1947).

W. Thörner (1) analysirte das Wasser der 1877 erbohrten Soolquelle von *Melle* bei Osnabrück. Es führt Gase sowohl in ganz lockerer Form beigemengt, als auch in energischerer Weise gebunden, gelöst. Erstere, deren Menge nicht bestimmt ist, enthalten 29,20 Volproc. Kohlensäure, 0,80 Volproc. Sauer-

(1) Repert. anal. Chem. **2**, 22.

toff und 70,00 Volproc. Stickstoff; letztere, von denen im Liter 65,0 cbcm (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) enthalten sind, estehen aus : 92,72 Volproc. Kohlensäure, 0,84 Volproc. Sauerstoff und 6,44 Volproc. Stickstoff. Die Analyse des Wassers, on dem die Quelle stündlich 2500 Liter liefert, enthielt :

In 1000 Theilen :

$CaSO_4$	$SrSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4	NaCl	LiCl
4,027537	0,042020	3,368348	0,202730	20,694133	0,002270.
$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	NH_4Cl	$Ca_3P_2O_8$	$CaCO_3$
0,814048	0,000390	0,000048	0,014165	0,000043	0,086444.
$FeCO_3$	$MnCO_3$	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CO_2 [1])
0,007572	0,001670	0,012140	0,000025	0,000102	1,129004.

[1]) Frei.

Direct bestimmter Trockenrückstand : 28,5580.

Spec. Gew. = 1,0225 bei 19,0°.

Temperatur = 15,5°, bei 19,5° Lufttemperatur.

Ueber Versuche, den Gehalt der *Klausner Stahlquelle* bei Gleichenberg, Steiermark, in Bezug zu der Zusammensetzung des benachbarten Gesteins zu bringen, wurde oben (1) referirt.

M. Ballo (2) fand im Bitterwasser des *Victoriabrunnens* bei *Ofen* :

In 1000 Theilen :

$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaCO_3$	NaCl	Na_2CO_3	Al_2O_3	SiO_2
32,2800	20,9540	0,3105	1,6020	2,2431	0,4980	0,0229	0,0444.

Spur von Phosphorsäure.

Summe = 58,0549 (die Summirung ergiebt vielmehr 57,9549. — *F. N.*).

Direct bestimmter Rückstand = 58,156.

Halbgebundene und freie Kohlensäure = 0,3889.

A. Terreil (3) analysirte das Wasser der im Departement Loire erbohrten Quelle (4) von *Montrond* (5) :

(1) Vgl. diesen JB. S. 1929. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 68. — (3) Compt. rend. **96**, 1581. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 1634. — (5) In der ersten Publication als „in der Ebene von Forez" entspringend bezeichnet.

g im Liter (1) :

$Na_2C_2O_5$	CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5	$NaCl$	$NaPO_3$	$NaAsO_3$	Na_2SiO_3	X [1])	CO_2 [2])
3,5502	0,0864	0,0716	0,0262	0,0640	0,0010	0,0004	0,0787	0,0090	0,9356.

[1]) Stickstofffreie organische Substanz. — [2]) Frei ; in Volumina umgerechnet = 473 cbcm, in Paris bestimmt, an Ort und Stelle jedenfalls bedeutend mehr.

A. B. Griffiths (2) wiederholte die schon 1855 von A. B. Northcote (3) ausgeführte Analyse der Soole von *Stoke Prior*, Worcestershire, England. Die Resultate der beiden neuen Analysen decken sich mit denen der früheren vollständig:

In 1[illegible]

Na_2O	CaO	[illegible]	[illegible]l	SO_3	Spec. Gew.
13,7741	0,1092	[illegible]	[illegible]620 [1])	0,4890	1,2049
13,7752	0,1085	[illegible]	[illegible]683 [1])	0,4892	bei 24°.

[illegible] entsprechend.

Aufserdem Spure[illegible] SiO_2, Li, K, Br.

A. Theega[illegible] otizen über die Mineralquellen *Bulgariens*. O[illegible] ht wurde die *Schwefelquelle* der S[illegible] n über dem Meere gelegen), welche i[illegible] ser liefert. Dasselbe enthält:

In 1000 Theilen :

KCl	$NaCl$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaCO_3$	Na_2CO_3
0,00324	0,0118	0,00161	0,00103	0,06722	0,00513	0,00536	0,12579.

Summe der festen Bestandtheile = 0,26318 (einschliefslich 0,042 Kieselsäure).

An Gasen enthält das Wasser : 0,05457 gebundene, 0,066 freie Kohlensäure und 0,0289 Schwefelwasserstoff.

Temperatur der Quelle = 47,5° bei 26° Lufttemperatur.

Spec. Gew. = 1,00022 bei 26°.

Ueber Analysen von **Wasser**, welches aus ***russischen*** Petroleumquellen und Schlammvulcanen aufsteigt, wurde oben (5) referirt.

(1) Wahrscheinliches, aber nicht ausdrücklich angegebenes Verhältnifs. — (2) Chem. News **48**, 207. — (3) Vgl. JB. f. 1855, 838. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 818. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1938 f.

A. Orlowsky (1) analysirte das Wasser der Quellen von *Slawinsk*, 3 km nördlich von Lublin, Polen :

1. Badequelle „*Bolschoi*“. — 2. Trinkquelle „*Kasimir*“.

In 1000 Theilen :

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	FeO	MnO
1.	0,003297	0,011143	0,136823	0,033164	0,018168	0,000442
2.	0,010574	0,003336	0,125485	0,032977	0,015459	0,000430
	Al_2O_3	Cl	P_2O_5	SO_3	SiO_2	CO_2
1.	0,001904	0,005561	0,002622	0,008042	0,038044	0,355459
2.	0,001784	0,004588	0,001462	0,008051	0,034647	0,334956
	B_2O_3	X [1])	CH_4	N	Spec. Gew.	Y [2])
1.	Spur	0,024976	0,004334	0,000198	1,000923	0,439590
2.	Spur	0,029976	0,003761	0,000166	1,000802	0,414660.

[1]) Organische Stoffe. — [2]) Gesammtrückstand.

Temperatur der Quellen : 9,5°.

Nach P. Grigorjew (2) ist nur ein verschwindend kleiner Theil der *Moskauer* Wässer gut, nämlich das aus den Quellen von Mytischtschy und Sokolniky, sowie das des Brunnens von Chodynsk, die übrigen dagegen fast ganz unbrauchbar. Er giebt folgende Analysen :

1. und 2. Quellen von *Mytischtschy*; 3. Quelle von *Sokolniky*; 4. und 5. Wasser aus dem Flusse *Jausa*, 4. an der Quelle, 5. an der Mündung in den Fluſs Moskau; 6. Brunnen von *Chodynsk*; 7. Artesischer Brunnen; 8. Gegrabener Brunnen.

In 100000 Theilen :

	X [1])	Y [2])	Z [3])	SiO_2	SO_3	P_2O_5	N_2O_5	Cl	CaO
1.	0,18	14,70	12,65	1,20	0,54	0,21	0,128	0,12	5,44
2.	0,21	14,20	11,10	1,23	0,53	0,32	0,182	0,22	5,27
3.	0,22	8,63	6,47	2,05	0,44	—	0,39	0,91	2,05
4.	0,15	10,56	8,44	0,85	0,07	—	0,175	0,11	3,14
5.	1,24	30,60	26,10	0,94	2,58	Spur	0,149	2,08	9,20
6.	0,074	31,60	27,24	1,40	2,36	0,11	1,496	1,35	11,70
7.	0,24	82,08	75,55	0,76	37,51	—	0,087	1,14	12,34
8.	5,45	178,60	154,20	1,13	31,90	—	21,17	24,51	45,52.

[1]) Suspendirte Stoffe. — [2]) Rückstand bei 180°. — [3]) Glührückstand.

(1) ... 1883, 978 (Corresp.). — (2) Ber. 1883, 88 (Corresp.).

	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3 [1]	NH_3	CO_2 [2]	H_2S	$KMnO_4$ [3]	D.H. [4]
1.	1,09	0,19	0,52	0,10	0,0076	6,10	—	0,73	6,96
2.	1,02	0,28	0,60	Spur	0,0038	6,60	—	0,89	6,69
3.	0,41	0,31	0,50	Spur	—	3,74	—	2,29	2,61
4.	0,65	0,31	0,34	0,10	—	0,40	—	6,49	4,0
5.	2,04	1,87	1,48	Spur	0,68	14,36	n. best.	6,56	12,04
6.	1,95	0,37	1,35	—	0,0114	9,90	—	0,85	14,43
7.	8,26	2,58	11,90	0,20	0,038	8,25	Spur	0,40	23,90
8.	10,67	16,09	8,60	—	Spur	0,614	Spur	6,62	60,46.

[1] Und Al_2O_3. — [2] Frei und halbgebunden. — [3] Zur Oxydation erforderlich. — [4] Deutsche Härtegrade.

F. A. v. Lühdorf (1) publicirt die von einem ungenannten Chemiker ausgeführte Analyse des Wassers der heifsen Quellen von *Neumichailowsk*, Bezirk Nicolajefsk, Amurland, Sibirien. Das Wasser der sechs Quellen, deren Temperatur zwischen 26 und 49⁰ schwankt, soll ganz übereinstimmend zusammengesetzt sein; es liefs beim Oeffnen der acht Monate lang transportirten Flaschen vorübergehend einen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerken, vermuthlich in Folge einer Reduction der Sulfate. Das Wasser enthielt :

In 1000 Theilen :

Na_2CO_3	Na_2SO_4	K_2SO_4	NaCl	SiO_2	$CaCO_3$	Summe	Spec. Gew.
0,0742	0,0288	0,0234	0,0163	0,0613	Spur	0,2040	1,0011.

C. Schmidt (2) analysirte mehrere Proben des Wassers der *Rachmanow'schen heifsen Schwefelquellen* am Südabhange der Belucha, eines 3600 m hohen Gipfels des Altai. Nur die Probe Nr. 1 giebt ein Bild der wirklichen Zusammensetzung des Wassers, die Flasche Nr. 2 war durch den mit dem Wasser geschöpften Granitgrus beim Transporte stark angegriffen und Nr. 3 war durch siebenjährige Aufbewahrung vollkommen verändert und wird von Schmidt beigefügt als „warnendes Beispiel leicht zersetzlichen Glases."

In 1 Million Theilen :

	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	CO_2
1.	16,97	36,15	6,42	—	20,14	5,35	0,61	—	48,86	44,83
2.	25,56	29,15	6,42	—	30,85	51,91	6,62	—	89,56	44,83
3.	21,44	15,29	9,14	2,58	45,80	172,09	63,72	15,84	488,67	n. best.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 20 und 38. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 492.

Summen : 1. = 179,38; 2. = 284,90; 3. = 887,26 (einschliefslich 7,31 Thln. Al_2O_3 und 2,58 Thln. P_2O_5.

Spec. Gew. : 1. und 2. = 1,000214; 3. = 1,000388.

Derselbe (1) untersuchte ferner 5 *Brunnenwässer*, von Jakowlew in der Sandwüste *Karakum* zwischen Kaspisee und Aralsee geschöpft. Sämmtliche Proben, welche erst zwei Jahre nach dem Schöpfen analysirt wurden, rochen nach Schwefelwasserstoff und hatten einen Absatz von Diatomeen und Algen :

In 1000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.
K_2SO_4	0,0272	0,0859	0,1353	0,0423	0,0263
Na_2SO_4	0,7095	0,3652	0,3914	0,4233	0,6140
NaCl	—	0,3152	0,3166	0,7118	0,0155
$Na_2C_2O_5$	—	0,7059	0,4312	0,1254	0,0964
$NaHS_2$	—	0,0027	0,0331	0,0231	0,0112
$CaSO_4$	0,4372	—	—	—	—
CaC_2O_5	—	0,1137	0,3816	0,1137	0,3142
CaH_2S_2	0,0471	—	—	—	—
MgCl	0,1188	—	—	—	—
MgC_2O_5	0,0614	0,0550	0,2026	0,0554	0,0694
Summe	1,4012	1,6886	1,8918	1,4950	1,1470
Organ. Subst., N_2O_5, P_2O_5, SiO_2	0,1149	0,1602	0,1246	0,3560	0,1254
Abdampfrückstand bei 120°	1,4950	1,5850	1,7038	1,7605	1,1243.

Derselbe (2) analysirte aufserdem den Schlamm der *Schwefelquelle von Arasan* bei der Stadt Kopal im Südosten der Kirgisensteppe :

Wasser von 100 bis 150° entweichend	0,928	Proc.
Wasser über 150° entweichend und organ. Subst.	2,108	„
In Wasser lösliche Salze	0,335	„
Silicate, durch Salzsäure zersetzbar	7,704	„
Silicate, durch Schwefelsäure zersetzbar und Quarzsand	88,935	„

Die in Wasser löslichen Salze bestanden des Näheren aus :

K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$MgCO_3$	Summe
0,0440	0,0740	0,1931	0,0086	0,0165	0,0038	0,3350.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **29**, 375. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **29**, 487.

H. Leffmann (1) untersuchte Wasser und Absätze der *Geisirquellen des Yellowstone National Park*, Nordamerika :

1. *Pearl Geisir*. — 2. *Jug Spring*. — 3. *Opal Spring*; im Gegensatz zu den ächten Geisirquellen hat diese blofs eine Temperatur von 32°. — 4. *Mammoth Hot Spring*. — 5. *Cleopatra Spring*. — 6. Absatz der *Bronze Spring* im Shoshone Geisirbassin. — 7. Absatz der *Mammot Hot Spring*.

A. Originalzahlen : Grains in der Gallone; B. umgerechnet : g in 10 Liter.

		SiO_2	$MgCO_3$	$CaCO_3$	Na_2CO_3	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$CaCl_2$	NaCl	Summe
1.	A.	7,840	—	—	—	1,400	1,890	—	61,390	72,520
	B.	1,120	—	—	—	0,200	0,270	—	8,770	10,360
2.	A.	14,560	—	0,791	49,140	—	2,121	—	31,570	98,182
	B.	2,080	—	0,113	7,020	—	0,303	—	4,510	14,026
3.	A.	53,760	—	—	—	3,220	—	4,060	72,180	143,220[1])
	B.	7,680	—	—	—	0,460	—	0,580	10,311	20,460[1])
4.	A.	3,36	8,68	17,92	—	—	34,44	—	18,90	83,30
	B.	0,48	1,24	2,56	—	—	4,92	—	2,70	11,90
5.	A.	3,500	7,455	24,850	—	13,587	35,504	—	13,496	98,392
	B.	0,500	1,065	3,550	—	1,941	5,072	—	1,928	14,056.

[1]) Die Summirung ergiebt vielmehr 133,220 (19,031 g in 10 l). — F. N.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_2O	X [1])	Summe
6.	83,1	1,2		—	—	13,6		97,9
7.	0,25	0,45		96,80	1,36	0,50	—	99,36.

[1]) Organische Substanz.

D. de Loos (2) fand im Wasser von *Antikroeri*, auf Aruba, einer der Antillen, Gruppe der Inseln unter dem Winde, 11,16 g im Liter feste Bestandtheile, darunter 6,64 g Chlor, 0,54 g Magnesium, aufserdem Schwefelsäure, wenig Kalk, Alkalisalze und viel Schwefelwasserstoff.

Meteoriten.

G. Tschermak (3) giebt folgende *Classification* der Meteoriten :

(1) Sill. Am. J. [3] **25**, 104 und 351. — (2) Rec. Trav. chim. 1883, 362. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **88**, 347.

1. Wesentlich aus Eisen bestehend :
   Meteoreisen.
2. Eisengrundmasse mit eingeschlossenen Silicaten :
   Pallasit, Eisen und Olivin die Hauptbestandtheile ;
   Mesosiderit, Eisen mit Olivin und Bronzit ;
   Siderophyr, Eisen und Bronzit ;
   Grahamit, Eisen mit Plagioklas, Olivin und Bronzit.
3. Hauptgemengtheile Olivin und Bronzit mit untergeordnetem Eisen, Textur meist chondritisch :
   Chondrit.
4. Hauptgemengtheile Olivin, Bronzite und Pyroxene im Wechsel :
   Chassignit, Olivin ;
   Amphoterit, Olivin und Bronzit ;
   Diogenit, Bronzit oder Hypersthen ;
   Chladnit, Enstatit ;
   Bustit, Diopsid und Enstatit.
5. Hauptgemengtheile Augit, Bronzit und Kalkfeldspath, mit glänzender Rinde :
   Howardit, Augit, Bronzit, Plagioklas ;
   Eukrit, Augit und Anorthit oder Maskelynit.

J. L. Smith (1) stellt die verschiedenen Mineralien und Mineralaggregate zusammen, welche in den Meteoriten in *Concretionsform* vorkommen. — F. G. Wiechmann (2) veröffentlicht (übrigens etwas grob ausgeführte) Abbildungen mikroskopischer *Structuren von Meteoriten*, welche als Beweise einer Entstehung der Meteoriten aus feurigem Flusse gedeutet werden, wobei ähnliche Structuren irdischer, sicherlich auf vulkanischem Wege gebildeter Gesteine als Analogien dienen. Hahn's (3) angeblicher Nachweis von Organismen in den Meteoriten unterliegt einer abfälligen Kritik. — St. Meunier (4) interpretirt die Meteoriten, speciell die *Chondrite* als aus gasförmigem Zustande entstanden, als Producte „einer einfachen Concretion der photosphärischen Atmosphäre eines Gestirns“, dessen allgemeine Verhältnisse denen der Sonne vergleichbar sind.

E. Cohen (5) beschreibt einen *Pseudometeoriten* aus einer alten Mainzer Sammlung, in Wirklichkeit ein Schmiedeeisen.

(1) Sill. Am. J. [3] **25**, 417. — (2) New York Acad. Ann. **2**, 289. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 1538. — (4) Compt. rend. **96**, 866. — (5) Ber. über die 16. Versammlung des Oberrh. geol. Vereins 10.

E. Yung (1) sammelte bei einem Schneefall am 5. December 1883 zu Genf und auf dem Mont Salève den wegen seines Eisengehalts für kosmisch gehaltenen *Staub*.

A. Koch (2) vervollständigt Seine Mittheilungen über den Meteoritenfall von Mocs (3). Der Untersuchung unterlagen im Ganzen 912 Stück im Gesammtgewicht von etwas über 174 kg, doch glaubt Koch überhaupt gegen 3000 Stück im Gewicht von ungefähr 300 kg annehmen zu dürfen. Eine Analyse ergab:

Fe	Mn	Ni	Co	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO
7,93	0,57	1,38	Spur	42,74	Spur	20,86	1,12	15,95
CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	S	P	C (?)	X [1]	Summe
2,78	1,20	0,21	Spur	2,61	0,41	0,19	1,56	99,51.

[1] Chromeisen.

Denza (4) beschreibt die näheren Umstände eines Meteoritenfalles, der sich am 16. Februar 1883 zu *Alfianello*, Provinz Brescia, ereignete. Der Stein schlug in schiefer Richtung 1,50 m tief in den Boden; seine Rinde zeigt tiefe Fingereindrücke; im Innern ist er körnig, aschgrau mit zahlreichen Metallpartikeln. Ueber das Gewicht variiren die Angaben zwischen 50 bis 250 kg, da der Stein leider sofort zertrümmert und vertheilt wurde. Das gröfste noch vorhandene Fragment wiegt 13,5 kg. Das spec. Gewicht wurde zu 3,47 bis 3,50 bestimmt. — Auch J. Gallia (5) und A. Brezina (6) berichten Einzelheiten über den Fall selbst. — A. Cavazzi (7) publicirt eine vorläufige Partialanalyse des Steines; Er fand aufser Spuren von Phosphor, Nickel, Kalium, Natrium, Thonerde, Kalk, Mangan und Kupfer 45,100 Proc. SiO_2, 3,700 Proc. Schwefel, 26,381 Proc. Magnesia und 19,800 Proc. Eisen (als Schwefel- und Phosphorverbindung, als Silicat und in unverbundenem Zustande). — P. Maissen (8), W. Flight (9) und H. von Foullon (10)

(1) Compt. rend. **97**, 1449. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] **6**, 234; im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1883, 111. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1639. — (4) Compt. rend. **96**, 805. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 92. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1883, 93. — (7) Gazz. chim. ital. **13**, 492. — (8) Gazz. chim. ital. **13**, 369. — (9) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 258. — (10) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **88**, 433.

lieferten vollständige Analysen, welche aber unter sich und nicht nur in Bezug auf Untersuchungsmethode und Gruppirung nicht unwesentlich abweichen. Maissen's Bauschanalyse ergab:

Fe	Ni	Co	SiO_2	FeO	Al_2O_3	MgO
5,7408	1,1375	0,0817	37,6257	24,4184	1,7823	23,4261

CaO	MnO	Na_2O	K_2O	S	P	Cr_2O_3[1])	X[2])
0,8945	0,1297	1,0884	0,2387	2,5432	0,1532	0,1021	0,6175.

[1]) Nach Aufschlufs durch K_2O löslich. — [2]) Chromeisen. — Summe = 99,9698.

Nickel und Eisen sind entweder als Oktibehit oder als Taenit vorhanden; im ersteren Falle bildet der aus 48,823 Proc. Eisen und 51,177 Proc. Nickel bestehende Oktibehit 2,2226 Proc. der Gesammtmasse, in letzterem Falle der aus 55,986 Proc. Eisen und 44,014 Proc. Nickel bestehende Taenit 2,5844 Proc., so dafs im ersteren 4,6557 Proc., im letzteren Falle 4,2939 Proc. Eisen als im unverbundenen Zustand übrig bleiben, wobei von der geringen Menge Kobalt abgesehen wird. In Salzsäure löslich waren 44,2211 Proc.; zieht man hiervon 5,7222 Proc. Eisenoxydul ab, einer Eisenmenge entsprechend, welche mit dem vorhandenen Schwefel als Troilit verbunden ist, so restiren für die löslichen Silicate 38,4989 Proc., deren nähere Zusammensetzung (A.) auf einen eisenreichen Olivin hinweist. Der unlösliche Theil der Silicate (B.) wird auf Bronzit gedeutet.

A. löslich in Salzsäure, B. unlöslich:

	SiO_2	FeO	MnO	Al_2O_3	CaO
A.	39,2119	31,3188	0,3371	—	—
B.	49,5319	14,5956	—	3,9184	1,9666

	MgO	K_2O	Na_2O	Cr_2O_3	Summe
A.	29,1296	—	—	—	99,9974
B.	26,8452	0,5248	2,3928	0,2244	99,9997.

W. Flight (1) berechnet aus seinen Analysen:

6,919 Proc. Troilit,

2,108 Proc. Nickeleisen, aus 71,205 Proc. Nickel und 28,795 Proc. Eisen bestehend,

50,857 Proc. lösliche Silicate (A. eisenreicher Olivin),

40,116 Proc. unlösliche Silicate (B. Bronzit mit Chromeisen).

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3[1])	FeO	CaO	MgO	Summe
A.	35,12	1,518	—	51,43	4,644	7,269	99,98
B.	56,121	—	8,281	13,397	6,712	17,263	102,174.

[1]) Jedenfalls als Chromeisen vorhanden und vielleicht etwas Tridymit enthaltend.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 258.

H. von Foullon (1) gruppirt die Resultate Seiner unten gegebenen Bauschanalyse zu:

41,37 Proc. Bronzit und Feldspath, und zwar Tschermak's (2) Maskelynit.
43,77 Proc. Olivin.
7,66 Proc. Nickeleisen.
7,45 Proc. Magnetkies.

Die Bauschanalyse hatte ergeben:

SiO_2	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe	Ni	S
39,14	17,42	0,93	25,01	1,96	0,75	0,10	11,31	1,09	2,71.

Summe = 100,42.

G. Lespiault [illegible] ignon (3) beschreiben einen am 28. Januar 1883 z[illegible] *s de Quinsae*, Gironde, niedergefallenen Meteoriten, 252,5 [illegible] hwer, welcher theils makroskopisch, theils im Dünnschliff [illegible] isen Augit, Olivin und Magnetkies erkennen läfst. Das [illegible] wicht wurde zu 3,3 bestimmt.

Th. Tscher[illegible] ow [illegible] tersuchte einen am 21. Juli 1882 bei dem [illegible] vernement *Saratow*, gefallenen Meteoriten [illegible] Körner von Anorthit, Diallag und Enstatit ([illegible] metallische Theile (vermuthlich Chromeisen) eing[illegible] e aus Feldspath und Enstatit bestehende Grundmasse.

Daubrée (5) beschreibt einen *kohligen Meteoriten*, welcher am 30. Juni 1880 bei *Nogoga*, Provinz Entre-Rios, Argentinien, gefallen ist. Der in Folge kleiner Spalten leicht zerbrechliche Stein besitzt das Ansehen eines bituminösen Thones (Bogheadkohle) mit glasgrünen, weifslichen und ganz kleinen metallischglänzenden Körnern. Hier und da sind rothe Tropfen ausgeschwitzt und haben sich weifse Efflorescenzen gebildet. Beim Erhitzen destillirt erst sauer, dann alkalisch reagirendes Wasser. Im wässerigen Auszug ist Schwefelsäure und Chlor nachweisbar. Der in Salzsäure unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff lösliche Theil enthält Eisen, Kalk und Magnesia, der unlösliche ist schwarz gefärbt und entwickelt erhitzt Wasser und einen Geruch nach Kohlenwasserstoff.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **88**, 433. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 1197. — (3) Compt. rend. **97**, 1022. — (4) Zeitschr. geol. Ges. **35**, 190. — (5) Compt. rend. **96**, 1764.

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist : Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern“ sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin* : $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}\text{-}N_{[1]}\text{=}N\text{-}C_6H_2(OH)_3$ beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan* : $C_6H_5\text{-}C\equiv[(C_6H_4NH_2)_2H]$.

Bir
t
l
Bir
Bi
Bi
Bi
Bi
B
I
I



Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

